N° d'ordre : 144

THÈSES

Présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Bordeaux

Pour obtenir

Le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

Par

Jean FAURE

1re Thèse - Contribution à l'Étude de la photoréduction des Thiazines par les acides Aminopolycarboxyliques.

2me Thèse - Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 31 Mai 1965, devant la Commission d'Examen

M. A. ROUSSET, Professeur, Membre Correspondant de l'Institut — PRÉSIDENT

M. A. PACAULT, Professeur, Membre Correspondant de l'Institut

M. J. RIGAUDY, Professeur . . . . . — EXAMINATEURS

M. J. JOUSSOT-DUBIEN, Professeur . . . . . — EXAMINATEURS

1965

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN

N° d'ordre : 144

THÈSES

Présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Bordeaux

Pour obtenir

Le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

Par

Jean FAURE

1re Thèse - Contribution à l'Étude de la photoréduction des Thiazines par les acides Aminopolycarboxyliques.

2me Thèse - Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 31 Mai 1965, devant la Commission d'Examen

M. A. ROUSSET, Professeur, Membre Correspondant de l'Institut — PRÉSIDENT

M. A. PACAULT, Professeur, Membre Correspondant de l'Institut

M. J. RIGAUDY, Professeur . . . . . } EXAMINATEURS

M. J. JOUSSOT-DUBIEN, Professeur . . . . . }

1965

N° d'ordre : 144

THÈSES

Présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Bordeaux

pour obtenir

le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Jean FAURE

1re Thèse - Contribution à l'Étude de la photoréduction des Thiazines par les acides Aminopolycarboxyliques.

2me Thèse - Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 27 Mai 1965, devant la Commission d'Examen

M. A. ROUSSET, Professeur, Doyen honoraire de la Faculté — PRÉSIDENT

M. A. FACHAUX, Professeur honoraire de la Faculté

M. J. BÉAUJOY, Professeur

M. J. JOUSSOT-DUBIEN, Professeur

1965

UNIVERSITE
de
BORDEAUX

FACULTE des SCIENCES

DOYEN HONORAIRE M. BRUS

DOYEN M. CALAS

PROFESSEURS HONORAIRES

MM.	DAURE	Recteur honoraire de l'Académie de Caen
	KASTLER	Professeur à la Sorbonne
	QUELET	Professeur à la Sorbonne
	PISOT	Professeur à la Sorbonne
Mle	JOSIEN	Professeur à la Sorbonne

PROFESSEURS

MM.	DANGEARD	Botanique
	GENEVOIS	Chimie biologique et Physique végétale
	MILLOUX	Calcul infinitésimal
	CAU	Physique expérimentale
	BRUS	Chimie
	AVEL	Zoologie et physiologie animale
	ROUSSET	Physique générale
	ROGER	Mécanique rationnelle
	WEILL	Anatomie comparée et embryogénie
	DUFRESNOY	Mathématiques générales
	LAFON	Physiologie générale
	BOUNHIOL	Biologie animale
	SERVANT	Physique
	CALAS	Chimie organique
	GAY	Minéralogie
	LAMARE	Géologie (remplacé par M. EMBERGER)
	PACAULT	Chimie physique
	SCHOELLER	Géologie
	DAVID	Biologie végétale
	COLMEZ	Méthodes mathématiques de la physique
	CAMBAR	Biologie animale
	VIGNEAUX	Géologie
	PANOUSE	Zoologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
	AR ELIES	Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
	RIBEREAU-GAYON	Oenologie et chimie agricole
	RISS	Mathématiques
	GUIZONNIER	Physique
	DIEUZEIDE	Biologie générale
	HAGET	Zoologie expérimentale
	SEMIROT	Astronomie
	CHASTEL	Physique nucléaire

MM.	HAGENMULLER	Chimie minérale
	ALLARD	Chimie
	CREAC'H	Biologie animale S.P.C.N.
	LOUDETTE	Mécanique physique
	PATY	Chimie
	BORDES	Préhistoire
	SECHET	Botanique
	LAFARGUE	Physique - C.S.U. de Pau
	BAGANAS	Mathématiques
	VALENTIN	Radioélectricité
	ENNOUCHI	Géologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
	EYME	Botanique
	FRAINNET	Chimie organique
	RUAMPS	Physique électronique
	DESCHAMPS	Chimie - C.S.U. de Pau
	HOARAU	Chimie physique
	LALANDE	Chimie appliquée
	MARCHAND	Chimie
Mme	TISON	Calcul des probabilités
MM.	GOTTIS	Géologie approfondie
	LEMANCEAU	Chimie
	CLASTRE	Cristallographie physique
	BLONDEL	Mathématiques
	SOURISSEAU	Chimie M.P.C. - S.P.C.N.
	JOUSSOT-DUBIEN	Chimie M.P.C. - S.P.C.N.
	MAYER	Physique - C.S.U. de Pau
Mle	FAURE-MURET	Géologie (détachée à la Faculté des Sciences du Maroc)
Mle	LAFFITTE	Physique M.G.P.
MM.	ROCH	Physique
	LOCHET	Physique
	VALADE	Chimie organique
	VINDT	Biologie végétale
	REGNIER	Mathématiques
	DESTRIAU	Chimie
	PETIT	Physique corpusculaire
	CLIN	Géologie
	BARAUD	Chimie biologique
	EMBERGER	Géologie
	CARDO	Psychophysiologie
	SIMONOFF	Chimie physique
	BOTHOREL	Chimie
	CHARRU	Physique M.P.C.

MAITRES DE CONFERENCES HONORAIRES - M. de PUYMALY

MAITRES DE CONFERENCES

MM.	BONASTRE	Chimie - C.S.U. de Pau
	LASCOMBE	Chimie
	RIMPAULT	Mathématiques

MM.	VINH MAU	Physique théorique
	BARETS	Biologie animale
	GROMB	Chimie - C.S.U. de Pau
	METTETAL	Biologie animale (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
	BELLON	Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
	HARDY	Chimie
	BERTHE	Mathématiques - C.S.U. de Pau
Mme	VINH MAU	Physique théorique
MM.	BOUSSEAU	Physique
	RIBEREAU-GAYON P.	Chimie organique
	DUBOST	Physique - C.S.U. de Pau
	DUPUY	Physique - C.S.U. de Pau
	MENRATH	Physique

CONSEILLER ADMINISTRATIF - M. LLORENS

A MES MAITRES

Monsieur le Professeur A. PACAULT

Monsieur le Professeur J. JOUSSOT-DUBIEN

A la Mémoire de mon Père

A ma Mère

A ma Femme

AVANT-PROPOS

Cette étude a été effectuée au Département de Chimie-Physique de la Faculté des Sciences de Bordeaux, dirigé par Monsieur le Professeur PACAULT.

Je dois à Monsieur le Professeur PACAULT d'avoir pu mener à bien ce travail; je suis heureux de pouvoir lui exprimer ma reconnaissance et l'assurer de mon respectueux attachement.

Le sujet de cette thèse m'a été donné par Monsieur le Professeur JOUSSOT-DUBIEN; les conseils, les suggestions et les critiques dont il m'a fait bénéficier, et, par ailleurs, la bienveillance amicale qu'il m'a toujours témoignée, m'ont été extrêmement précieux. Qu'il trouve ici le témoignage de ma sincère reconnaissance.

J'adresse mes remerciements respectueux à Monsieur le Professeur ROUSSET, qui a bien voulu présider le jury de ma thèse.

Monsieur le Professeur RIGAUDY, de la Faculté des Sciences de Paris a accepté de juger mon travail : qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Enfin, je remercie tout particulièrement Mademoiselle ALLIER, aide technique, dont la collaboration efficace m'a été utile, Monsieur DUFFOUR qui, grâce à son talent, a pu réaliser des pièces de verre souvent très délicates, et Monsieur BOUVIER qui a usiné les pièces métalliques de l'appareillage.

PREMIERE THESE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA PHOTOREDUCTION DES THIAZINES PAR LES ACIDES α-AMINOPOLYCARBOXYLIQUES

SOMMAIRE

Pages

PREMIERE PARTIE - GENERALITES 3

- I - De la loi de Grotthus-Draper à l'étude spectroscopique des molécules. Le processus primaire en photochimie 5
  1°- Absorption d'un photon
  2°- Désactivation des états excités. Durée de vie.

- II - De la loi d'Einstein à l'étude cinétique des réactions photochimiques. Le rendement quantique 10

- III - Les transferts d'énergie électronique 12
  1°- Les transferts singulet-singulet
  2°- Les transferts triplet-triplet.

DEUXIEME PARTIE - LES COLORANTS THIAZINIQUES ET LES ACIDES AMINO POLYCARBOXYLIQUES 17

CHAPITRE I - ETUDE DES COLORANTS THIAZINIQUES EN SOLUTION AQUEUSE 19

- I - Mise au point 19
  1°- Formules
  2°- Principales propriétés des solutions aqueuses

- II - Partie expérimentale 27

A - Détermination du pK des N-méthyl-thionines 27
  1°- Purification des produits. Critère de pureté
  2°- Détermination des pK de la thionine et des azurs

B - Etude des solutions aqueuses de thionine en spectroscopie par éclairs 36

CHAPITRE II - ETUDE DE QUELQUES PROPRIETES DES ACIDES AMINO-POLYCARBOXYLIQUES 39

1°- Formules, propriétés acides et pouvoir réducteur
2°- Détermination expérimentale de la variation de la constante d'ionisation K_3 de l'EDTA avec la température.

TROISIEME PARTIE - ETUDE DE LA PHOTOREDUCTION DES THIONINES ET N-METHYL-THIONINE PAR LES ACIDES AMINO-POLYCARBOXYLIQUES 45

CHAPITRE I - MISE AU POINT 47

CHAPITRE II - TECHNIQUE EXPERIMENTALE 51

Pages

- I - Méthodes de mesure des rendements quantiques 52
1°- Mesures des vitesses des réactions
2°- Mesure des rendements quantiques

- II - Appareillage 55

- III - Détermination du nombre de photons absorbés par les solutions irradiées 57

- IV - Méthodes de dégazage des solutions 59
1°- Dégazage par le vide
2°- Utilisation d'un courant d'azote de haut degré de pureté

- V - Cellules de réaction 61

CHAPITRE III - RESULTATS EXPERIMENTAUX 63

- I - Vitesse initiale de photoréduction des colorants. Allure générale du phénomène 63

A - Photoréduction du bleu de méthylène 63
1°- Composés amino-polycarboxyliques
2°- Autres composés aminés

B - Photoréduction de la thionine 65
1°- Vitesse relative de photoréduction de la thionine par l'EDTA en fonction du pH
2°- Réactivité de la thionine avec divers composés amino-polycarboxyliques et aminés

C - Photoréduction des azurs 67

- II - Rendements quantiques des réactions de photoréduction de la thionine par l'EDTA 67
1°- Etablissement d'un actinomètre interne
2°- Mesure de la variation du rendement quantique de photoréduction de la thionine en fonction de la concentration en EDTA
a-Influence de la concentration en EDTA, et de la force ionique, à 20°C
b-Influence de la température
c-Etude de la variation du rendement quantique en présence de désactivateurs

- III - Mesure du rendement quantique de photoréduction de la thionine par le NTA 79
1°- Influence de la concentration en NTA
2°- Influence de la température
3°- Désactivation de la réaction

Pages

- IV - Photoréduction du bleu de méthylène par l'EDTA 81

- V - Produits de la réaction de photoréduction de la thionine par l'EDTA 82
1°- Produit de photoréduction de la thionine
2°- Produits d'oxydation de l'EDTA

CHAPITRE IV - INTERPRETATION DES RESULTATS ET DISCUSSION 87

- I - Détermination du mécanisme global de la réaction 87

- II - Nature des espèces ioniques réactives 89
1°- Espèce ionique réactive de la thionine
2°- Espèces ioniques réactives de l'EDTA et du NTA

- III - Détermination de la constante d'ionisation de l'état triplet des colorants 93
1°- Thionine
2°- Azurs

- IV - Cas particulier de la réactivité du bleu de méthylène 95

- V - Nature de l'état excité triplet de la thionine 96

- VI - Influence de la température 97

-VII - Cinétique de la photoréduction de la thionine 99

A - Photoréduction de la thionine par l'EDTA 99
1°- Réactions élémentaires
2°- Interprétation des mesures de rendement quantique à pH 6,6
3°- Désactivation de la réaction
4°- Etude de l'influence du pH

B - Photoréduction de la thionine par le NTA 110

-VIII - Mécanismes réactionnels 111

CONCLUSION 115

APPENDICE - *DETECTION PHOTOCHIMIQUE DU POINT D'EQUIVALENCE DANS UN DOSAGE COMPLEXOMETRIQUE* 117

I - Détection photochimique du point d'équivalence dans le cas du dosage complexométrique d'un cation.. 118

II - Dosage d'un mélange par complexométrie photochimique 129

INTRODUCTION

Les propriétés photochimiques des colorants ont été, depuis une dizaine d'années, l'objet de nombreux travaux, grâce aux progrès récents de la spectroscopie classique, et surtout à la mise au point de la technique de spectroscopie par éclairs. Cette dernière a permis d'accumuler de nombreuses données sur la nature et les propriétés de leurs états excités électroniques. Au cours de l'investigation du mécanisme complexe des réactions photochimiques, on a pu établir que les états excités métastables, dont la durée de vie en solution est de quelques dizaines de microsecondes, sont la plupart du temps extrêmement réactifs.

Une controverse sur la nature de la réaction élémentaire de photo-réduction des thiazines a attiré notre attention. Certains auteurs envisageaient la formation d'un complexe entre la molécule excitée et le réducteur; d'autres soutenaient que la réaction était contrôlée par la diffusion. L'indétermination a pu être levée pour le système thionine-fer ferreux en milieu très acide grâce à une étude récente en photolyse par éclairs. Elle subsiste encore en ce qui concerne la photo-réduction des thiazines en milieu neutre ou basique par des composés organiques comportant des fonctions amines et carboxyliques.

Ainsi, la photoréduction du bleu de méthylène par la triméthylamine se produit avec un rendement quantique d'autant plus élevé que le milieu est basique. KOIZUMI et ses collaborateurs ont supposé qu'il se forme, lors de l'irradiation, un complexe entre les réactifs, par l'intermédiaire d'ions hydroxyles. Selon OSTER, la photoréduction du bleu de méthylène par l'acide éthylène diamine tétraacétique est contrôlée par la diffusion; l'état excité réactif est un état triplet. L'allure générale de la réactivité en fonction du pH est pourtant la même que dans le cas de la triméthylamine.

Il nous a paru important de réexaminer la photoréduction des thiazines par les composés aminopolycarboxyliques en portant plus particulièrement notre attention sur le mécanisme de base de la réaction. Toute cette étude a été effectuée en irradiation continue; malgré les limites évidentes de cette technique par rapport à celle de la photolyse par éclair, nous montrerons tout le profit qu'on peut en tirer, par exemple pour déterminer la constante d'ionisation de l'état excité réactif de la thionine.

Cet exposé se divise en trois parties :

- Dans la première partie, nous rappelons les propriétés des états excités des molécules, et nous donnons un aperçu de la cinétique formelle en photochimie. Nous montrons comment la mesure du rendement quantique des réactions photochimiques, dans lesquelles on provoque une réaction concurrente, permet d'évaluer des constantes de vitesses des réactions élémentaires.

- Dans la deuxième partie, nous étudions quelques propriétés de la thionine, de ses dérivés méthylés, de l'acide éthylène diamine tétracétique.

- Dans la troisième partie, , nous présentons tout d'abord l'appareillage de mesure des rendements quantiques que nous avons mis au point. Nous donnons ensuite les résultats des mesures effectuées lors de l'irradiation des solutions aqueuses de la thionine et de ses dérivés, en présence de quelques composés amino polycarboxyliques. Enfin, l'interprétation des résultats nous permet d'établir notamment la nature de l'état excité réactif de la thionine et sa constante d'ionisation. Nous montrerons que la réaction de photoréduction se fait à la suite d'une réaction par chocs moléculaires, dont nous calculons la constante de vitesse.

On envisagera le transfert simultané de deux électrons entre les réactifs.

- En appendice, nous donnons une application de la réactivité photochimique de la thionine et du bleu de méthylène avec les acides amino polycarboxyliques, au dosage complexométrique des cations en solution.

PREMIERE PARTIE

GENERALITES

I DE LA LOI DE GROTTHUS-DRAPER A L'ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES MOLECULES - LE PROCESSUS PRIMAIRE EN PHOTOCHIMIE.

Depuis longtemps, on sait provoquer des réactions chimiques par la lumière. Le plus souvent, le rayonnement visible ou ultra-violet n'est considéré que comme une forme particulière d'énergie permettant d'activer sélectivement certaines molécules. Il a l'avantage d'orienter par exemple, des réactions entre certains composés organiques vers des produits différents de ceux obtenus en chauffant le mélange.

Le premier lien entre la spectroscopie et la photochimie se trouve dans la loi de GROTTHUS-DRAPER. D'après cette loi, une radiation visible ou ultraviolette ne peut provoquer une réaction photochimique que si elle est absorbée par le système réactif. L'absorption de l'énergie lumineuse, ainsi que sa transformation au sein de la molécule, constitue la première phase du processus photochimique; on l'appelle le processus primaire. Récemment, NOYES, PORTER et JOLLEY (1) en donnaient la définition suivante :

> *"Le processus photochimique primaire inclut la série d'évènements commençant par l'absorption d'un photon par une molécule et finissant soit par la disparition de cette molécule, soit par sa conversion en un état tel que sa réactivité ne soit statistiquement pas plus élevée que celle des molécules similaires en équilibre thermique avec leur environnement."*

Pour illuster l'absorption de l'énergie lumineuse et sa transformation au sein de la molécule, on se réfère habituellement, en photochimie, au diagramme des niveaux d'énergie de JABLONSKI (Figure 1).

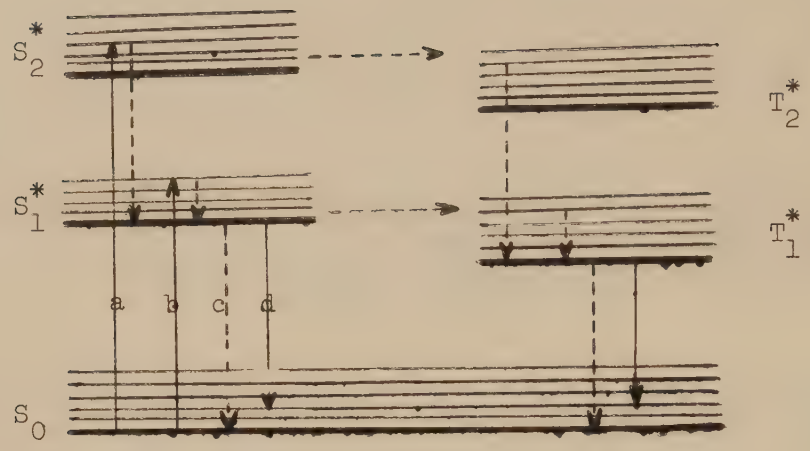


Figure 1

Les niveaux d'énergie électronique sont représentés en traits forts, les niveaux vibrationnels en traits fins. Pour plus de clarté, les niveaux singulets S sont séparés des niveaux triplets T. Les niveaux excités triplets sont toujours plus bas que les niveaux excités singulets correspondants; ceci est dû au fait qu'à l'état triplet, les deux électrons à spin parallèles se trouvant éloignés l'un de l'autre dans la molécule, leur énergie de répulsion est faible.

1°/ Absorption d'un photon.

A l'état fondamental, la plupart des molécules sont dans l'état singulet S_o. L'absorption d'un photon se traduit par une transition schématisée par les flèches a ou b sur la figure 1. L'état de spin devant être conservé dans ces transitions $(\Delta S = 0)$, la molécule se trouve excitée dans un état singulet S_1^*, S_2^*, ... suivant l'énergie de la radiation utilisée.

Il n'est pratiquement pas possible d'exciter directement une molécule en phase gazeuse ou en solution, de l'état S_o à l'état triplet. Tout récemment, la transition $S_o \rightarrow T$ a pu être observée dans certaines grosses molécules à l'état cristallisé, mais sa probabilité est très faible (2) (3).

L'électron excité par l'absorption d'un photon est généralement l'un des électrons d'une orbitale π liante ou non liante n; il est promu dans une orbitale antiliante. Ainsi, dans le cas de la formaldéhyde dont le diagramme des orbitales moléculaires est représenté figure 2, on s'attend à observer les transitions suivantes par ordre d'énergie croissante : $n \rightarrow \Pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\Pi \rightarrow \Pi^*$. En fait, pour des raisons de symétrie des orbitales, ces transitions ne sont pas toutes permises. Ceci se traduit par des bandes d'absorption plus ou moins intenses.

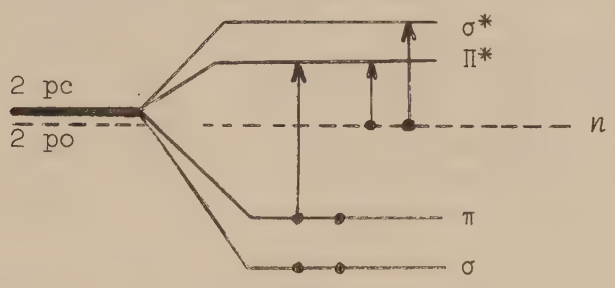


Figure 2

Les résultats récents (4) montrent que la réaction photochimique peut être différente suivant que l'on a affaire à une transition $n \rightarrow \Pi^*$ ou à une transition $\Pi \rightarrow \Pi^*$, à un état triplet $n \rightarrow \Pi^*$ ou $\Pi \rightarrow \Pi^*$.

2°/ Désactivation des états excités. Durée de vie.

a/ Fluorescence, conversion interne.

A la suite de l'absorption d'un photon, les molécules possédant un excédent d'énergie par rapport à celle du premier état excité S_o^* , le perdent par un processus complexe appelé conversion interne, et le dissipent, probablement sous forme de chaleur, lors des collisions intermoléculaires. On admet actuellement que la vitesse de cette conversion interne est de l'ordre de 10^{-12} seconde. Les molécules retombent sur le plus bas niveau vibrationnel du premier niveau excité S_1^* et peuvent ensuite perdre leur énergie sous

forme de radiation lumineuse de fréquence ν_f : c'est l'émission de fluorescence, indiquée par la flèche c sur la figure 1.

La désactivation totale peut se produire sans émission, par conversion interne. Ce processus est en compétition avec l'émission d'une radiation; il est indiqué par la flèche d sur la figure 3. C'est le cas de la plupart des molécules non fluorescentes; toute l'énergie de l'état excité est dissipée sous forme de chaleur lors des chocs avec les autres molécules. Cette vitesse de désactivation peut être plus ou moins grande suivant la nature et la concentration des molécules en présence, et la "durée de vie" de l'état excité.

On peut définir deux durées de vie d'un état excité (1) :

- une durée de vie "vraie" d'un état excité, τ_o ; la désactivation se produit uniquement par l'émission d'une radiation.
- une durée de vie "observée", τ ; la désactivation est due à la fois à l'émission d'une radiation et à une conversion interne, la décroissance étant uniquement du premier ordre.

τ_o et τ sont les temps au desquels la concentration de l'état excité est réduite dans le rapport $\frac{1}{e}$. La durée de vie des états excités S^* varie de 10^{-6} à 10^{-15} seconde; le plus souvent, elle est de l'ordre de 10^{-8} seconde.

b/ Passage intersystème, phosphorescence, fluorescence retardée.

Après excitation dans un état singulet, la molécule peut changer d'état de spin et passer dans un état triplet $n\text{-}\Pi^*$ ou $\Pi\text{-}\Pi^*$ suivant les cas. Ce processus, appelé par les anglo-saxons "Intersystem-Crossing", ou passage intersystème, est en compétition avec le mécanisme de fluorescence car il se fait approximativement dans le même temps, de l'ordre de 10^{-8} seconde, en dépit de

(1) *Nous adoptons ici la terminologie utilisée en photochimie, proposée par PITTS, WILKINSON et HAMMOND, Advances in photochemistry T.I. (Interscience publishers).*

l'inversion de spin. A l'état triplet, les molécules possèdent encore une énergie nettement supérieure à celle des molécules environnantes.

L'état triplet peut être désactivé de différentes façons :

- A basse température, la molécule peut émettre une radiation appelée phosphorescence ou phosphorescence β. La durée de vie de l'état triplet varie de 10^{-6} à plusieurs secondes suivant la nature et l'état physique des molécules.

- A température ordinaire, une molécule excitée dans un état triplet peut acquérir, lors d'un choc avec une autre molécule par exemple, une énergie vibrationnelle suffisante pour que le processus inverse du passage intersystème décrit plus haut puisse se produire. La molécule excitée peut se désactiver ensuite par fluorescence, appelée fluorescence retardée ou phosphorescence α .

- MUEL (5) et PARKER (6) (1) ont mis en évidence un processus bimoléculaire de désactivation des états triplets : lors du choc entre deux molécules à l'état triplet, l'une d'entre elles fournit à l'autre l'énergie vibrationnelle suffisante pour égaler l'énergie de l'état excité singulet. Il peut alors se produire un changement de spin de l'électron, et a de nouveau affaire ànun état excité singulet qui se désactive comme nous l'avons décrit. On peut symboliser ce processus par les réactions suivantes :

$$T^* + T^* \rightarrow S^* + S$$

$$S^* \rightarrow S + h\nu_f$$

- Dans certaines conditions, au cours d'un choc avec une molécule de nature différente, une molécule excitée dans un état triplet peut céder son énergie. Ce processus, appelé transfert triplet - triplet, est décrit plus loin.

Comme nous le verrons, la réactivité des molécules excitées dépend de leur durée de vie. L'ordre de grandeur de ces durées

(1) *Dans la thèse de DUPUY (7) on trouvera une mise au point très claire de cette question.*

de vie, la durée des processus divers qui intéressent les états excités, sont les suivants :

- Absorption d'un photon ..... environ 10^{-15} sec.
- Conversion interne ..... " 10^{-12} sec.
- Passage intersystème ..... " 10^{-8} sec.
- Durée de vie de l'état excité singulet de ..... 10^{-6} à 10^{-15} sec.
- Durée de vie de l'état excité triplet de ..... 10^{-6} à plusieurs sec.

II DE LA LOI D'ENSTEIN A L'ETUDE CINETIQUE DES REACTIONS PHOTOCHIMIQUES. LE RENDEMENT QUANTIQUE.

En 1912, EINSTEIN énonça une loi pressentie en 1910 par STARK, selon laquelle il y aurait un photon absorbé par molécule transformée. On s'aperçut très vite que bien peu de réactions photochimiques obéissaient à cette loi. On fut conduit alors à définir le "rendement quantique" Φ d'une réaction photochimique de la manière suivante :

$$\Phi = \frac{\text{nombre de molécules transformées}}{\text{nombre de photons absorbés}}$$

Les rendements quantiques des réactions sont généralement compris entre 2 et 10^{-4} si l'on exclut les réactions en chaînes.

Il faut remarquer que, dans une réaction photochimique entre deux constituants A et B, A étant la substance qui absorbe la lumière, on peut définir le rendement quantique de la transformation de A ou de B, ou encore, ce qui est plus rare, le rendement quantique de formation de l'un des produits de la réaction.

Par commodité, nous définirons le rendement quantique ρ de formation de l'état excité réactif de la molécule A, à partir des réactions élémentaires.

La cinétique photochimique, établie à partir des réactions élémentaires, permet d'expliquer les écarts à la loi d'EINSTEIN.

Nous développons ici deux exemples qui nous seront utiles par la suite pour l'interprétation de nos résultats; ils ne sont applicables que dans le cas d'irradiations continues.

Envisageons le cas où l'état réactif d'une molécule excitée est un état triplet.

Les réactions élémentaires inclues dans le procesus global de la formation de l'état triplet sont les suivantes :

0	$A + h\nu_a \rightarrow {}^1A^*$	(I_a)	Absorption d'un photon
1	${}^1A^* \rightarrow A + Q$ cal.	(k_1)	Conversion interne
2	${}^1A^* \rightarrow A + h\nu_f$	(k_2)	Emission de fluorescence
3	${}^1A^* \rightarrow {}^3A^*$	(k_3)	Passage intersystème

${}^1A^*$ représente l'état excité singulet, ${}^3A^*$ l'état excité triplet. I_a est le nombre de N-photons, ou EINSTEIN, absorbés par litre et par seconde; k_i est la constante de vitesse de la réaction i correspondante. En faisant l'approximation de l'état stationnaire de la concentration de l'état excité ${}^1A^*$, on peut écrire :

$$I_a = \left|{}^1A^*\right| (k_1 + k_2 + k_3)$$

La vitesse de formation de l'état triplet a pour expression :

$$v_t = k_3 \left|{}^1A^*\right| = \frac{k_3 I_a}{k_1 + k_2 + k_3}$$

d'où on tire le rendement quantique ρ de formation du triplet :

$$\rho = \frac{v_t}{I_a} = \frac{k_3}{k_1 + k_2 + k_3}$$

Supposons que la molécule A ne réagisse que dans l'état triplet avec une molécule B, suivant la réaction :

$${}^3A^* + B \rightarrow \text{Produits } (K'_r)$$

De plus, l'état triplet peut être désactivé avec ou sans émission de

radiation; ceci se traduit par les réactions suivantes :

$$^3A^* \rightarrow A + Qcal \qquad k_d = \frac{1}{\tau}$$
$$^3A^* \rightarrow A + h\nu_f$$

Le rendement quantique de la réaction s'écrit :

$$\Phi = \rho \frac{k'_r [B]}{k_d + k'_r [B]} \quad \text{soit} \quad \frac{1}{\Phi} = \frac{1}{\rho}\left(1 + \frac{1}{k'_r \tau [B]}\right)$$

En portant sur un graphique la variation de $\frac{1}{\Phi}$ en fonction de $\frac{1}{|B|}$ on doit obtenir une droite dont l'ordonnée à l'origine est $\frac{1}{\rho}$ et dont la pente permet de calculer le produit $k'_r \tau$.

La valeur de τ, plus élevée dans le cas d'un état triplet que dans celui d'un état singulet réactif, laisse prévoir des valeurs de Φ plus élevées. Pour cette raison, on a pu dire que l'état triplet est un état plus réactif que l'état singulet.

Ces exemples sont choisis parmi les plus simples. Bien souvent, d'autres réactions élémentaires entrent en jeu, et les équations de cinétique doivent tenir compte de leurs constantes de vitesse. Citons par exemple la désactivation bimoléculaire des molécules excitées singulet ou triplet par des molécules d'impuretés dans la solution. La connaissance de tous les mécanismes élémentaires qui entrent dans la réaction globale est nécessaire pour interpréter les résultats des mesures de rendement quantique.

III LES TRANSFERTS D'ENERGIE ELECTRONIQUE

On entend par transfert d'énergie électronique, le transfert de l'énergie ou d'une partie de l'énergie d'une molécule excitée appelée donneur à une autre molécule appelée accepteur. Ces transferts sont de deux types : transfert d'énergie à partir d'une molécule à l'état excité singulet, et transfert d'énergie à partir d'une molécule à l'état excité triplet. Au cours de ces transferts, le spin se conserve. Pour simplifier, on appelle le premier transfert singulet-singulet, le second transfert triplet-triplet. L'étude des transfert d'énergie

électronique donne des renseignements sur la position des niveaux d'énergie et permet de calculer les constantes de vitesse de certaines réactions élémentaires.

1°/ Les transferts singulet-singulet.

Il peut y avoir transfert d'énergie singulet-singulet lorsque les spectres d'émission de fluorescence des molécules D et A se recouvrent. On note ce transfert :

$$^1D^* + A \rightarrow D + {}^1A^*$$

D étant la molécule "donneur", A la molécule "accepteur".

Les travaux de FÖRSTER ont montré qu'il peut s'agir de transferts à longue distance (1) (de l'ordre de 50 Å) par résonance. Ceci peut avoir lieu si les niveaux d'énergie des molécules D et A se présentent comme nous l'avons indiqué sur la figure 3.

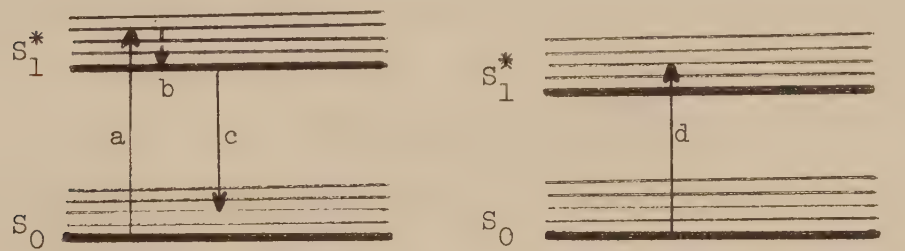


Figure 3

Le processus a représente l'absorption d'un photon par la molécule D et le processus b la conversion interne vers le premier niveau vibrationnel de l'état excité. A partir de ce niveau, il peut se produire l'émission de fluorescence (processus c) mais aussi le transfert de

(1) "longue distance" est définie par rapport aux dimensions de la molécule.

l'énergie à la molécule A (processus d). L'énergieabsorbée par la molécule D peut ainsi se retrouver après un certain temps, que l'on sait calculer, sur la molécule A. Les différences d'énergie entre les niveaux vibrationnels intéressés par les processus c et d sont égales, et les transitions qui se produisent sont les plus probables d'après le principe de FRANCK-CONDOM.

FORSTER (8) a défini une distance critique R_o pour laquelle la probabilité de transfert d'énergie électronique à partir de $^1D^*$ vers A est égale à la probabilité de désactivation de $^1D^*$:

$$R_o = \frac{9 \times 10^6 \, (\ln 10)^2 \, x^2 \, c\tau_D}{16 \, \pi^4 . N^2 . n^2 \bar{\nu}_o^2} \int \varepsilon_D \, (2\bar{\nu}_o - \bar{\nu}) \, \varepsilon_A(\bar{\nu}) \, d\bar{\nu}$$

Dans cette relation, c est la vitesse de la lumière, x est un facteur d'orientation : pour une orientation au hasard on a $\overline{x^2} = \frac{2}{3}$; τ_D la durée de vie du donneur; $\bar{\nu}_o$ est la fréquence de la transition o-o du donneur, n l'indice de réfraction, N le nombre d'Avogadro; l'intégrale de recouvrement fait intervenir les valeurs de $\varepsilon_A(\bar{\nu})$ coefficient d'extinction molaire de l'accepteur, et $\varepsilon_D(2\bar{\nu}_o - \bar{\nu})$, intensité d'émission du donneur (homogène au coefficient d'extinction) (1) .

2°/ Les transferts triplet-triplet :

Ces transferts ne peuvent s'effectuer qu'à courte distance et sont contrôlés par la diffusion, dans le cas des solutions fluides.

PORTER et WILKINSON (11) ont pensé tout d'abord que le niveau triplet de l'accepteur devait être inférieur d'au moins 1000 cm^{-1} à celui du donneur pour que le transfert soit efficace, Récemment, BACKSTROM et SANDROS (12) ont montré que cette condition n'est pas

(1) DUBOIS (9) (10) a montré que dans le cas particulier où le biacétyle est l'accepteur, le transfert ne peut être un transfert à grande distance car ε_A est très petit, de l'ordre de 20, mais est contrôlé par la diffusion.

toujours nécessaire.

Les molécules paramagnétiques, certains triplets aromatiques sont des désactivateurs des états triplets, mais le mécanisme est peu connu. Aucune relation simple n'a pu être trouvée entre le moment magnétique des désactivateurs et l'efficacité de la désactivation. On a aussi mis en évidence un effet de désactivation des états triplets par les atomes lourds.

On peut observer, lorsque la durée de vie des états triplets le permet, les transferts triplet-triplet par l'émission de phosphorescence. La cinétique est analogue à celle décrite dans le cas des transferts singulet-singulet. Mais nous allons montrer comment le transfert triplet-triplet est un moyen d'évaluer les constantes de vitesse des réactions élémentaires, à partir des mesures de rendement quantique des réactions photochimiques.

Ecrivons les réactions élémentaires qui conduisent à la réaction d'un état triplet $^3D^*$ avec une molécule B :

$D + h\nu_a \rightarrow$	$^1D^*$	(I_a)	
$^1D^* \rightarrow$	$D + h\nu_f$	(k_1)	$\} \frac{1}{\tau_D}$
$^1D^* \rightarrow$	$D + Q$ calories	(k_2)	
$^1D^* \rightarrow$	$^3D^*$	(k_3)	
$^3D^* + B \rightarrow$	Produits	(k_4)	
$^3D^* \rightarrow$	$D + h\nu_\rho$	(k_5)	$\} \frac{1}{\tau'_D}$
$^3D^* \rightarrow$	$D + Q$ calories	(k_6)	
$^3D^* + A \rightarrow$	$D + {}^3A^*$	(k_7)	

Le rendement quantique de la réaction en l'absence de A s'écrit :

$$\Phi = \rho \frac{k_4 [B]}{(k_5 + k_6) + k_4 [B]}$$

ρ étant le rendement quantique de formation du triplet. Et si Φ_D est le rendement quantique de la réaction en présence de A à la concentration A :

$$\Phi_D = \frac{k_4 [B]}{(k_5 + k_6) + k_4 [B] + k_7 [A]}$$

le rapport

$$\frac{\Phi}{\Phi_D} = 1 + \frac{k_7 [A]}{(k_5 + k_6) + k_4 [B]}$$

peut s'écrire

$$\frac{\Phi}{\Phi_D} = 1 + \frac{k_7 \tau'_D [A]}{1 + k_4 \tau'_D [B]}$$

et les mesures de rendement quantique pour différentes valeurs de $|A|$ de $|B|$ permettent d'évaluer deux des trois constantes k_7 , k_4 et τ'_D

Dans le cas où la désactivation de $^3D^*$ par A n'est pas un transfert d'énergie triplet-triplet mais seulement un processus bimoléculaire quelconque, la relation ci-dessus est encore valable.

Dans ce qui précède, on suppose que les seules substances désactivant $^3D^*$ sont les molécules A, c'est-à-dire qu'on a éliminé l'oxygène par exemple.

DEUXIEME PARTIE

LES COLORANTS THIAZINIQUES

&

LES ACIDES AMINO-POLYCARBOXYLIQUES

CHAPITRE I

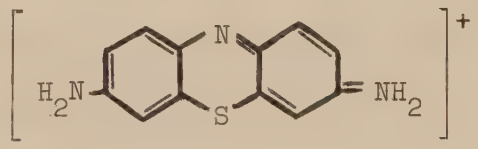
ETUDE DES COLORANTS THIAZINIQUES EN SOLUTION AQUEUSE

I MISE AU POINT

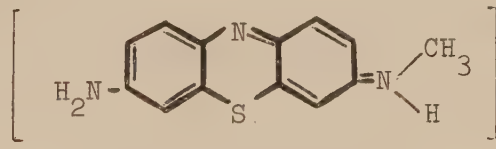
1°/ Formules

On appelle en général thiazine tout colorant dérivé de la dibenzo para-thiazine. Les composés que nous avons utilisés, préparés sous forme de chlorhydrate, ont les formules représentées figure 4.

Thionine



Azur C



.../...

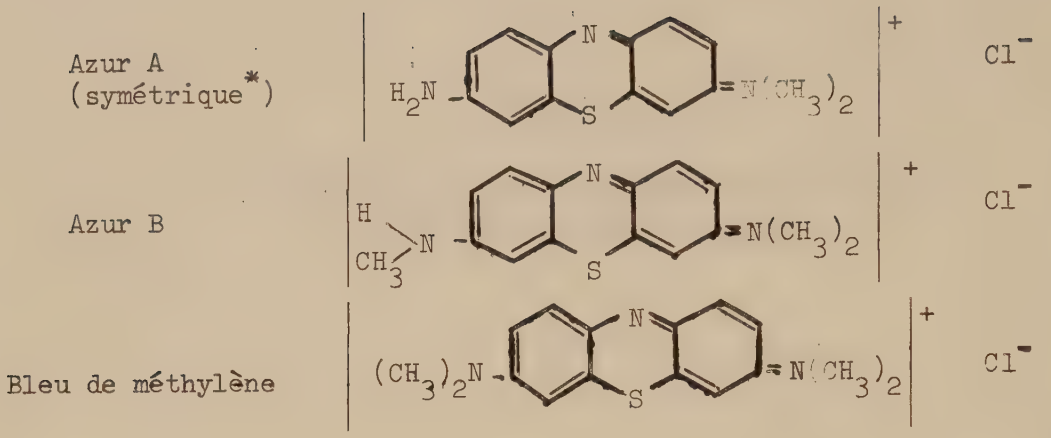


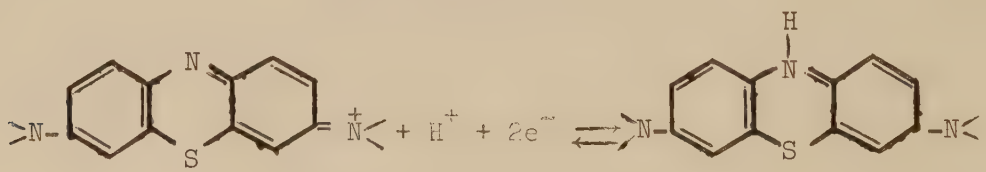
Figure 4

Ces composés ne diffèrent que par la substitution de groupements CH_3 sur les atomes d'azote situés en dehors du cycle.

2°/ Principales propriétés des solutions aqueuses.

a/ Réactions d'oxydo-réduction.

La réduction en solution auqueuse de la thionine, des azurs et du bleu de méthylène, conduit à un dérivé leuco suivant la réaction globale :



(1) *La substitution de deux groupements CH_3 sur le même atome d'azote est possible et donne lieu à un composé appelé azur A asymétrique.*

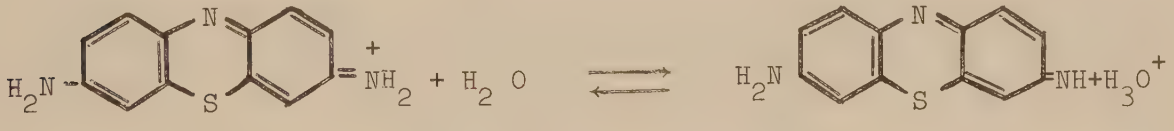
L'addition d'un atome d'hydrogène sur l'atome d'azote du cycle rompt la conjugaison : le spectre d'absorption de la forme réduite est situé dans l'ultraviolet.

MICHAELIS (13) a montré que la réduction de ce type de composé se fait généralement en deux étapes. Dans le cas de la thionine, il apparait tout d'abord une forme semi-réduite radicalaire, appelée semi-thionine. Cette forme semi-réduite a été mise en évidence en milieu très acide ou très alcalin par de nombreux auteurs (14), (15), (16). Puis la réduction se poursuit jusqu'à la forme leuco-.

Le potentiel normal apparent d'oxydo-réduction E'° de la thionine et du bleu de méthylène a été mesuré par CLARK (17). La variation de E'° avec le pH est représentée sur la figure 5. On remarque que le pouvoir oxydant de la thionine et du bleu de méthylène croît lorsque le pH diminue.

b/ Equilibres d'ionisation.

La thionine et les azurs sont susceptibles de libérer un proton en solution aqueuse. L'équilibre acide-base dans le cas de la thionine est le suivant :



que l'on peut écrire plus simplement

$$TH^+ + H_2O \rightleftharpoons T + H_3O^+$$

VOILAWSKI (16) a mesuré la constante d'équilibre d'ionisation de la thionine par une méthode spectroscopique et trouve $K = 10^{11}$; celle des azurs a été déterminée au cours de ce travail .

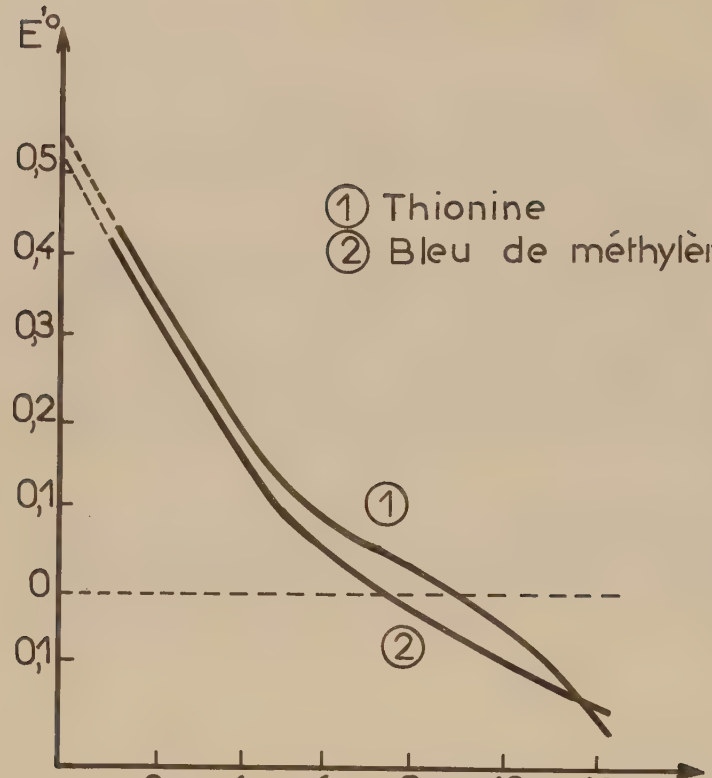

E'°
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
0,1
① Thionine
② Bleu de méthylène
①
②
2
4
6
8
10
12
pH

_FIG_5_

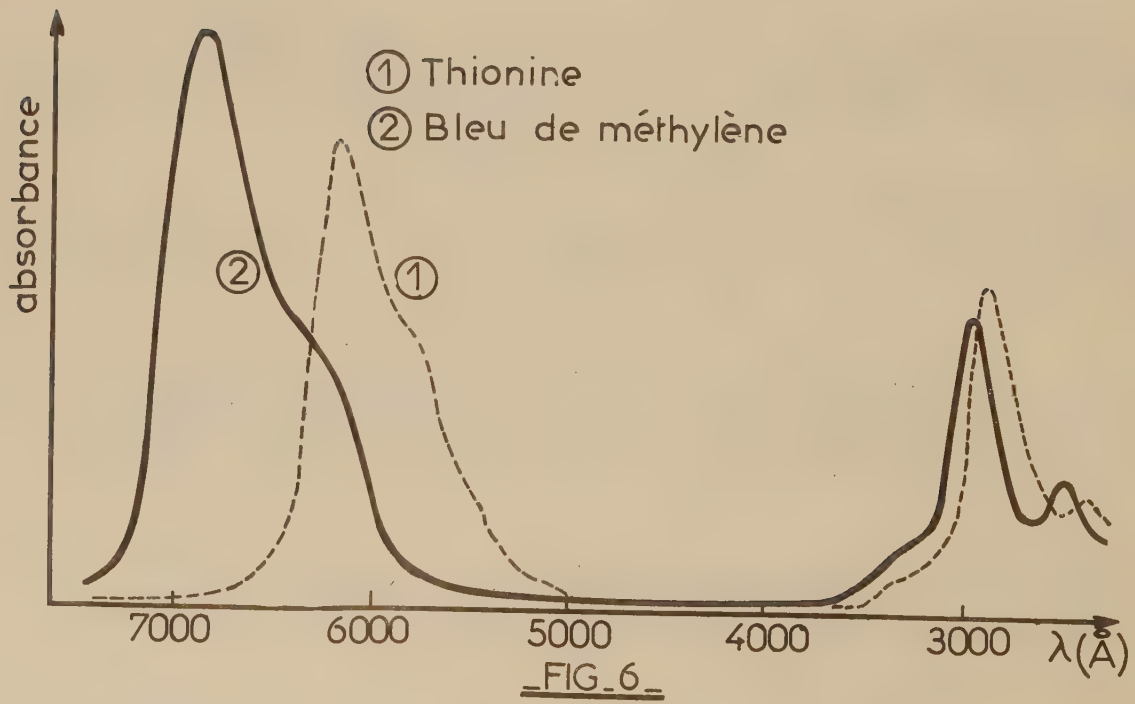

absorbance
① Thionine
② Bleu de méthylène
②
①
7000
6000
5000
4000
3000
λ(Å)

_FIG_6_

c/ Courbes d'absorption. Mise en évidence d'une association entre les molécules de thiazine.

Les courbes d'absorption de la thionine et du bleu de méthylène sont représentées figure 6. Elles présentent une bande dans le visible et deux bandes très rapprochées dans le proche ultraviolet; l'allure de la courbe d'absorption de ces deux colorants est semblable à celle des azurs; les longueurs d'onde du maximum d'absorption sont d'autant plus grandes que le composé est plus méthylé. Dans le Tableau I nous avons rassemblé les valeurs, données par différents auteurs, du maximum de la bande d'absorption situées dans le visible pour chacun des colorants.

Référence	(19)	(20)	(21)	(22)	(23)	(24)
Thionine	602	598	605		600	
Azur C	611	615			612	
Azur A (sym.)	620				620	
Azur A (asym.)	638	623			625	
Azur B	652			650	650	
Bleu de méthylène	667	662	668	665	665	664

TABLEAU I

L'allure de la courbe d'absorption dépend de la concentration du colorant. Ce phénomène a été étudié par de nombreux auteurs (25) (26) (27). A titre d'exemple, nous avons représenté sur la figure 7 la courbe d'absorption de la thionine enregistrée pour trois concentrations différentes, dans des conditions telles que le produit cl est constant, c étant la concentration initiale en colorant et l l'épaisseur de la cellule de mesure. Au fur et à mesure qu'on augmente la concentration du colorant, une nouvelle bande d'absorption apparaît, la longueur d'onde du nouveau maximum se situe au voisinage de celle de l'épaulement observé sur la bande unique des solutions plus diluées.

L'apparition d'une nouvelle bande d'absorption a été attribuée par RABINOVITCH et EPSTEIN (25) à une association entre les molécu-

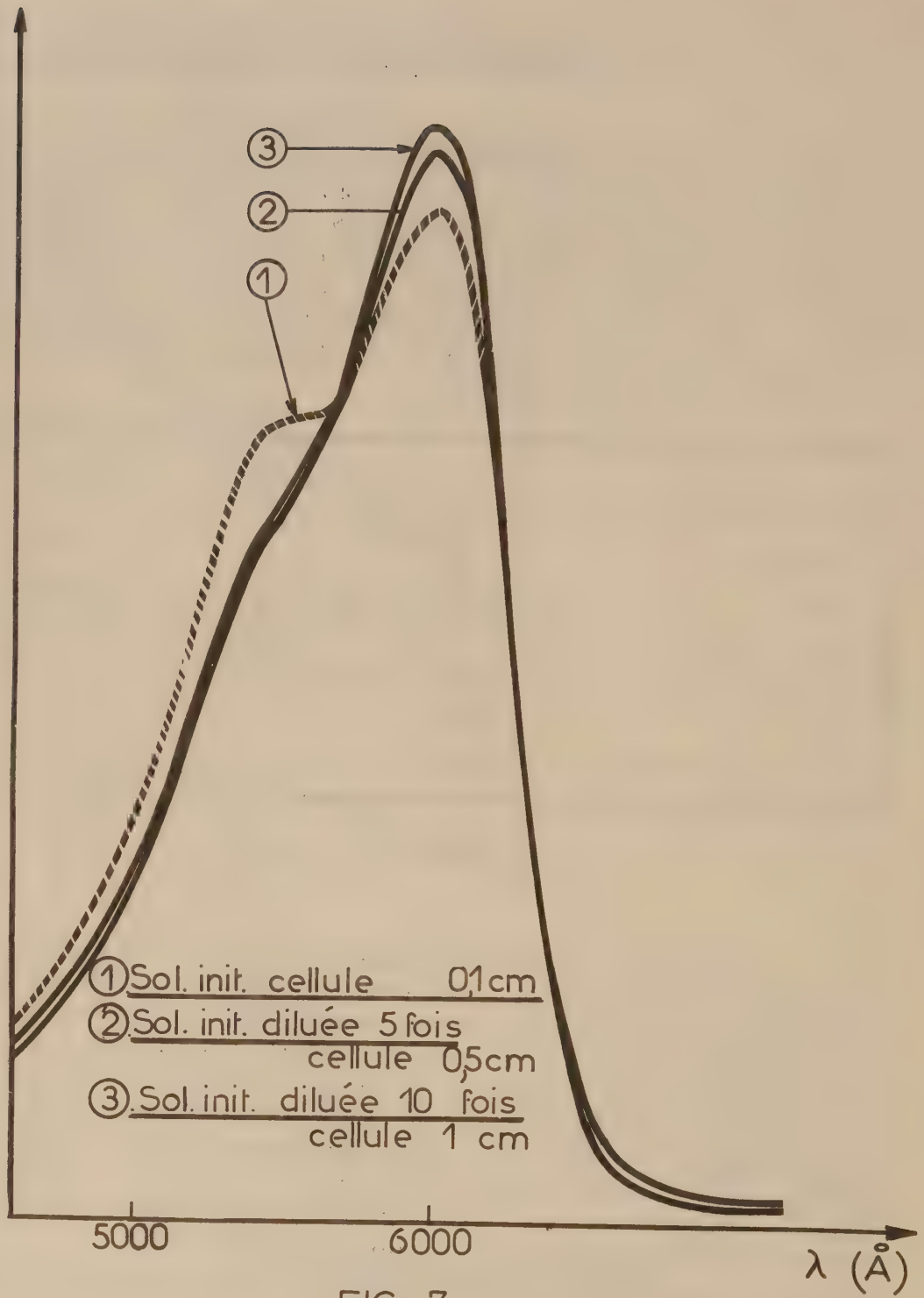

3
2
1
① Sol. init. cellule 0,1 cm
② Sol. init. diluée 5 fois
cellule 0,5 cm
③ Sol. init. diluée 10 fois
cellule 1 cm
5000
6000
λ (Å)

FIG_7

les de colorant. Selon ces mêmes auteurs, une association peut aussi se produire entre une molécule de thionine et une molécule de bleu de méthylène.

LEWIS et ses collaborateurs (28) expliquaient très simplement l'augmentation de l'intensité de la bande de plus petite longueur d'onde quand la concentration du dimère devient importante. Une molécule plane présente un spectre constitué de deux bandes correspondant aux oscillateurs électroniques, dans le plan et perpendiculairement au plan de la molécule. Plus l'axe est petit, plus la longueur d'onde d'oscillation est faible. Quand les molécules s'empilent face à face comme c'est le cas des thiazines dans les dimères, la composante de l'oscillateur suivant l'axe perpendiculaire au plan de la molécule, qui à l'origine est la plus petite, grandit et l'on observe une absorption plus grande vers les courtes longueurs d'onde.

L'introduction de la mécanique ondulatoire a quelque peu modifié cette interprétation. Deux théories actuellement permettent d'expliquer ce phénomène.

Théorie de l'exciton moléculaire

La formation d'un dimère entraîne un dédoublement du niveau excité sur lequel on observe la transition. Si les molécules monomères s'associent de telle façon que leurs plans soient parallèles, seule la transition du niveau fondamental au plus haut niveau excité est permise, et la bande d'absorption du dimère est déplacée vers les faibles longueurs d'ondes par rapport à celle du monomère.

Théorie de la résonance

FÖRSTER (29) a montré que par effet de couplage de deux oscillateurs de même fréquence, le niveau excité se dédouble par résonance lors de la dimérisation, et seule la transition de plus grande énergie est permise lorsque les molécules sont parallèles dans le dimère.

A cause du phénomène d'autoassociation, le coefficient d'extinction moléculaire vrai du monomère de la thionine et des N-méthyl thionines ne peut être obtenu que par extrapolation, les solutions ne vérifiant pas la loi de BEER-LAMBERT. On a les données suivantes :

- Thionine

(26) $\varepsilon_{max} = 5,7.10^4$ quand la concentration tend vers zéro

$\varepsilon_{max} = 5,76.10^4$ quand $C = 2,5.10^{-7}$ M (25)

Des données spectroscopiques on déduit une valeur de la force oscillatrice f égale à 0,58 (25).

- Bleu de méthylène

$\varepsilon_{max} = 3,9.10^4$ pour $C = 2.10^{-6}$ M (25)

$= 8.10^4$ pour $C = 6,35.10^{-6}$ M (30)

$= 8,4.10^4$ pour $C = 6,3.10^{-7}$ M (28)

$= 8,45.10^4$ pour $C = 10^{-5}$ M (24)

$= 8,6.10^4$ pour $C \to 0$ (24)

$= 9,5.10^4$ pour $C \to 0$ (24)

de plus $f = 0,45$ (25).

La transition observée pour ces colorants est vraisemblablement une transition $\Pi \to \Pi^*$. On sait que ce type de transition, qui dans le cas d'un colorant thiazinique, est permise, conduit à des valeurs de ε et de f de l'ordre de grandeur de celles données ci-dessus. Par ailleurs, lorsque un groupe NH_2 est substitué à un cycle benzénique, l'orbitale $2p\Pi$ de l'atome d'azote est généralement conjuguée.

d/ Nature de l'association des thiazines.

L'association des cations TH^+ pour la thionine par exemple conduit, selon les auteurs, uniquement à la formation d'un dimère, ou à celle de polymères dont la bande d'absorption aurait le même maximum que le dimère.

RABINOVITCH et EPSTEIN (25) trouvent que la constante d'équilibre de formation du dimère est égale à 10^3, à 300°K dans le cas de la thionine, et à $3,6.10^3$, à la même température dans le cas du bleu de méthylène. Par contre, HAUGEN et HARDWICK (26) montrent que les ions Cl^- influent sur l'équilibre. Selon les mêmes auteurs, le dimère aurait le même maximum d'absorption que le monomère, les associations de degré supérieur à deux absorbant à des

fréquences plus grandes

Les valeurs de la constante de dimérisation de la thionine données par RABINOVITCH et EPSTEIN ont été cependant confirmées par d'autres auteurs (27) (24).

Une très intéressante étude du bleu de méthylène effectuée par MUKERJEE et GHOSH (31) permet d'entrevoir la nature de l'association entre les molécules de ce colorant.

Les auteurs ont ajouté de l'urée en très forte concentration à des solutions concentrées de bleu de méthylène, et ont montré que le degré d'association diminue quand on augmente la concentration de l'urée.

Selon MUKERGEE et GHOSH l'eau jouerait un rôle très important dans la formation des associations : les molécules d'eau seraient ordonnées autour du complexe formé, donnant un ensemble appelé "iceberg" ou région de faible entropie. L'addition d'urée provoquerait une augmentation d'entropie ou disparition des icebergs, d'où il s'ensuivrait une diminution des associations entre molécules de colorant.

II PARTIE EXPERIMENTALE.

A - DETERMINATION DU pK DES N-METHYL-THIONINES.

1°/ Purification des produits. Critère de pureté.

La préparation des azurs conduit le plus souvent à un mélange de produits plus ou moins méthylés. Sur la figure 8, nous avons représenté le résultat de la séparation par chromatographie sur papier (Kodak Pl 3516 type K 301 v, silice) des thiazines étudiées, obtenues dans le commerce. Pour obtenir une séparation convenable, nous avons utilisé comme éluant, le mélange suivant : acétate d'éthyle 60 %, méthanol 30 %, ammoniaque concentrée 5 %, eau 5 %. Nous avons étudié les produits Fluka (F) et les produits Mac Neal (MN). Sur la figure 8, les azurs sont représentés par leur lettre caractéristique, A, B ou C, le bleu de méthylène par BM; en indice, nous avons indiqué l'origine du produit. On constate qu'à part la thionine, les composés

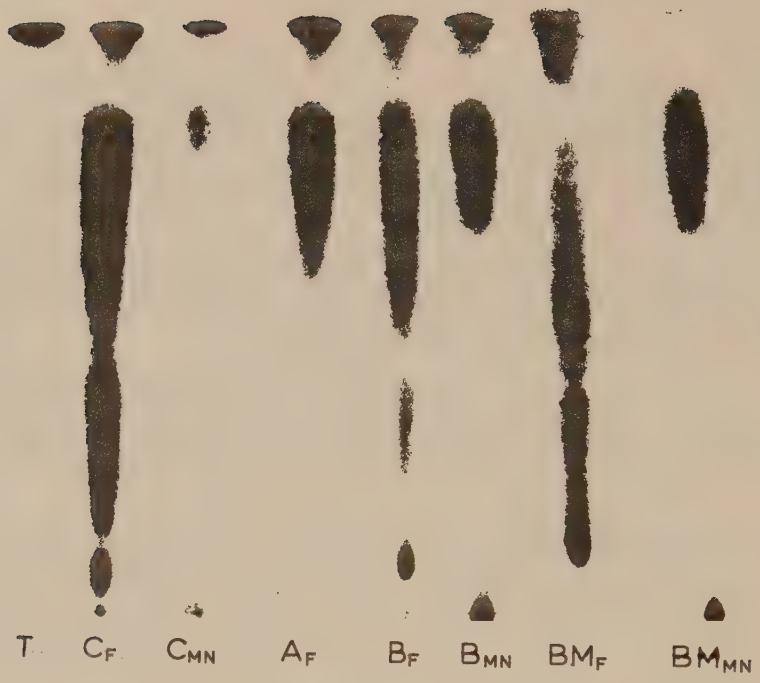


FIG. 8

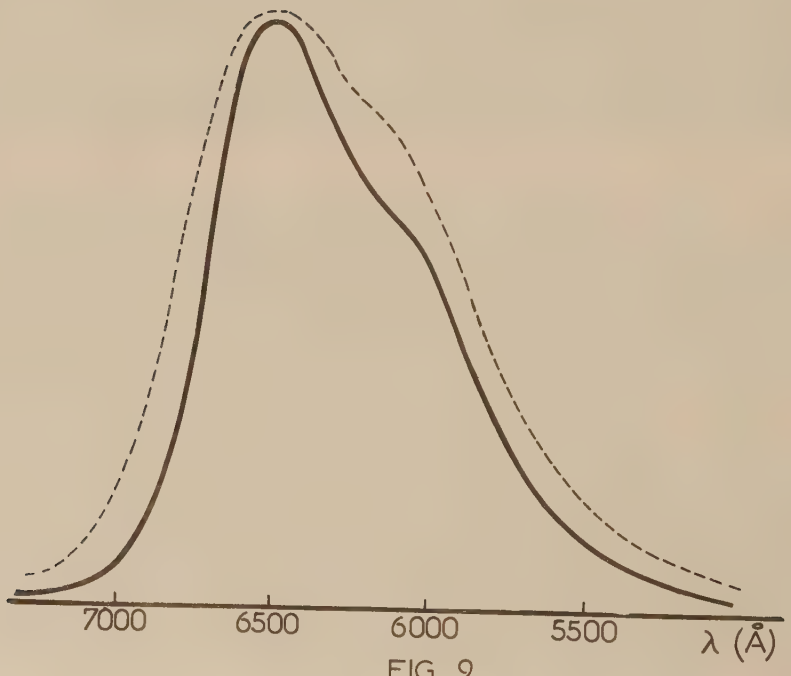


FIG. 9

donnent lieu, après développement du chromatogramme, à plusieurs taches indiquant qu'on a affaire à des mélanges.

Il est important d'établir un critère de pureté. HARDWICK (26) propose, dans le cas du bleu de méthylène, de choisir le rapport entre le coefficient d'extinction mesuré à la longueur d'onde de l'épaulement et celui mesuré à la longueur d'onde du maximum d'absorption. L'existence d'association, même en milieu très dilué, ne permet pas de retenir ce seul critère de pureté. Nous avons examiné la possibilité de nous référer à la position du maximum d'absorption. Ce critère n'est pas très sûr car les bandes d'absorption sont larges. Cependant, dans le cas de certains colorants comme l'azur C, il est très commode. L'utilisation simultanée de ces deux critères nous a permis de mener à bien la séparation quantitative des azurs par une méthode de partage entre l'eau et un solvant organique.

La thionine, les azurs, sous leur forme acide de couleur bleue, sont assez solubles dans l'eau, et pratiquement insolubles dans les solvants organiques non polaires. Au contraire, sous leur forme basique rose, ces colorants sont très peu solubles dans l'eau, mais le sont beaucoup plus dans les solvants organiques.

- Elimination des traces de bleu de méthylène contenues dans les azurs.

Le bleu de méthylène ne donne pas de forme rose en milieu basique (1) ; pour l'éliminer de l'azur à purifier, il suffit de dissoudre ce dernier dans une solution aqueuse basique (pH 12,5) et d'extraire la forme rose de l'azur par le tétrachlorure de carbone. On obtient ensuite une solution aqueuse de l'azur exempte de bleu de méthylène en mettant la phase organique en présence d'eau pure : le pH de l'eau étant voisin de 7, la forme acide de l'azur est extraite par l'eau.

- Séparation des différents azurs.

Le coefficient de partage des formes basiques entre l'eau et un solvant organique dépend beaucoup de la nature de l'azur : plus

(1) *Le bleu de méthylène se décompose lentement en milieu basique en azur B, la forme rose qu'on peut alors extraire est la forme basique de ce dernier.*

l'azur est méthylé, plus il est soluble sous sa forme basique dans les solvants organiques. On conçoit alors qu'en "lavant" plusieurs fois avec du tétrachlorure de carbone une solution aqueuse basique d'azur C par exemple, on puisse éliminer l'azur B existant sous forme d'impureté. En "lavant" au contraire avec de l'eau additionnée de soude une solution organique contenant deux azurs différents, on peut purifier dans la phase organique l'azur le plus méthylé.

La purification du colorant était poursuivie jusqu'à ce que son spectre d'absorption ne soit plus modifié.

Nous avons trouvé cette méthode plus efficace que les méthodes habituelles de purification par chromatographie sur colonne ou par recristallisation. BERGMANN et O'KONSKI (24) d'une part, HARDWICK (26) d'autre part, déconseillent cette dernière méthode.

Sur la figure 9 nous avons représenté en pointillé le spectre d'absorption de l'azur B "Standard Fluka", en trait plein, celui du même produit après élimination des traces de bleu de méthylène d'une part, et des traces des autres azurs d'autre part.

2°/ Détermination des pK de la thionine et des azurs.

Nous avons été amené à déterminer la valeur des pK des colorants utilisés afin d'interpréter les résultats des mesures de cinétique photochimique.

En supposant que les activités sont égales aux concentrations, ce qui est raisonnable, aux concentrations inférieures à 10^{-5} M où nous avons opéré, la constante d'ionisation de l'acide TH^+ s'écrit :

$$K = \frac{|T|\ |H^+|}{|TH^+|}$$

On voit que, pour déterminer K, il suffit de rechercher la valeur du pH pour laquelle la concentration du colorant sous sa forme basique est égale à celle du colorant sous sa forme acide : on a alors pH = pK. Les concentrations étant mesurées par colorimétrie, pour une longueur d'onde λ donnée et pour un pH donné on a la relation :

$$A = \varepsilon_a \ell\ |TH^+| + \varepsilon_b \ell\ |T| \quad \text{avec} \quad c = |TH^+| + |T|$$

c étant la concentration totale du colorant.

où A est l'absorbance de la solution, ℓ le trajet optique, ε_a et ε_b les coefficients d'extinction moléculaires respectifs des formes acide et basique pour la longueur d'onde considérée.

Dans une zone de pH voisine de la valeur du pK, A varie d'autant plus avec le pH que ε_a est différent de ε_b. La précision de la mesure dépend donc du choix de λ .

ε_A et ε_B sont souvent déterminés par des mesures d'absorption en milieu très acide pour ε_A et très basique pour ε_B ; en effet, si la valeur du pH est très inférieure à celle du pK, A tend vers $\varepsilon_A \ell c$; au contraire si le pH a une valeur très supérieure à celle du pK, A tend vers $\varepsilon_b \ell c$.

Appelons respectivement A_a et A_b ces deux valeurs limites de A; le pK correspond à la valeur du pH pour laquelle on a :

$$A = \frac{A_a + A_b}{2}$$

Dans le cas qui nous intéresse, il est difficile d'apprécier A_a ou A_b. C'est pourquoi nous avons aussi utilisé la méthode de calcul suivante :

D'après la loi de BEER-LAMBERT, A étant l'absorbance mesurée à la longueur d'onde , on a la relation :

$$\frac{|TH^+|}{c} \cdot A_a + \frac{|T|}{c} A_b = A$$

il vient

$$\frac{|TH^+|}{|TH^+| + |T|} \cdot A_a + \frac{|T|}{|TH^+| + |T|} \cdot A_b = A$$

ou encore

$$A_a + \frac{|T|}{|TH^+|} \cdot A_b = \frac{|TH^+| + |I|}{|TH^+|} \cdot A$$

$$\frac{|T|}{|TH^+|} (A_b - A) = A - A_a$$

d'où, en faisant intervenir l'expression de la constante d'équilibre, il vient :

$$A = \frac{A_b - A}{|H^+|} \cdot K + A_a$$

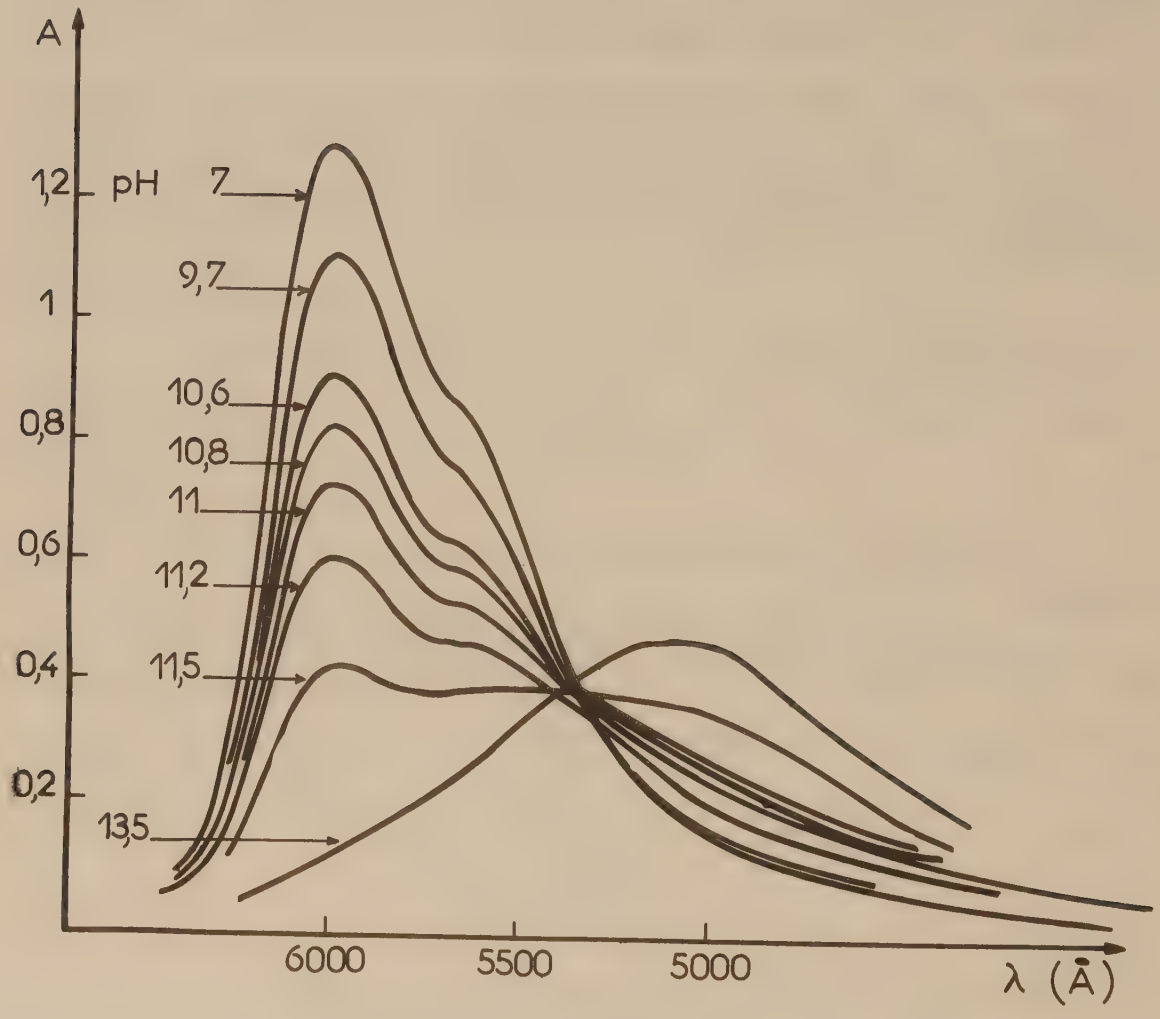


_FIG_10_

En portant sur un graphique la variation de A en fonction de $\frac{A_b - A}{|H^+|}$ on doit obtenir une droite dont la pente de K et dont l'ordonnée à l'origine est A_a. Dans le cas où l'on veut déterminer A_b, on établit une formule analogue.

L'enregistrement des courbes d'absorption a été fait à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer 135 UV. La mesure précise des absorbances des solutions a été effectuée à l'aide d'un colorimètre spectralux (S.A.F.A.S.); les absorbances étaient lues avec une précision égale à 1 %. Le pH des solutions était mesuré avec un pH-mètre Quéré. Les solutions, suffisamment diluées pour pouvoir négliger les effets d'association, étaient ajustées au pH choisi par dissolution de soude en pastille, de façon à minimiser les erreurs sur les concentrations.

a/ Détermination du pK de la thionine.

Sur la Figure 10, nous avons représenté l'enregistrement des courbes d'absorption d'une solution de thionine en fonction du pH. L'existence du point isobestique est due à l'équilibre entre les deux formes acide et basique du colorant : la courbe obtenue à pH 7 peut être considérée comme étant la courbe d'absorption de la forme acide, la courbe obtenue à pH 13,5 comme étant celle de la forme basique.

Les mesures précises de l'absorbance de la solution à 6000° Å en fonction du pH sont représentées dans le Tableau II.

pH	7,0	9,7	10,6	10,8	11,0	11,1	11,5	13,5
$A_{6000Å}$	1,28	1,11	0,90	0,82	0,72	0,60	0,42	0,10

TABLEAU II

La variation de A en fonction du pH est représentée Figure 11. Nous avons interprété les résultats ci-dessus en portant sur le graphique de la Figure 12 la variation de A en fonction de $\frac{Ab-A}{|H+|}$
On trouve par la première méthode pK = 11,06 et par la deuxième méthode pK = 10,98.

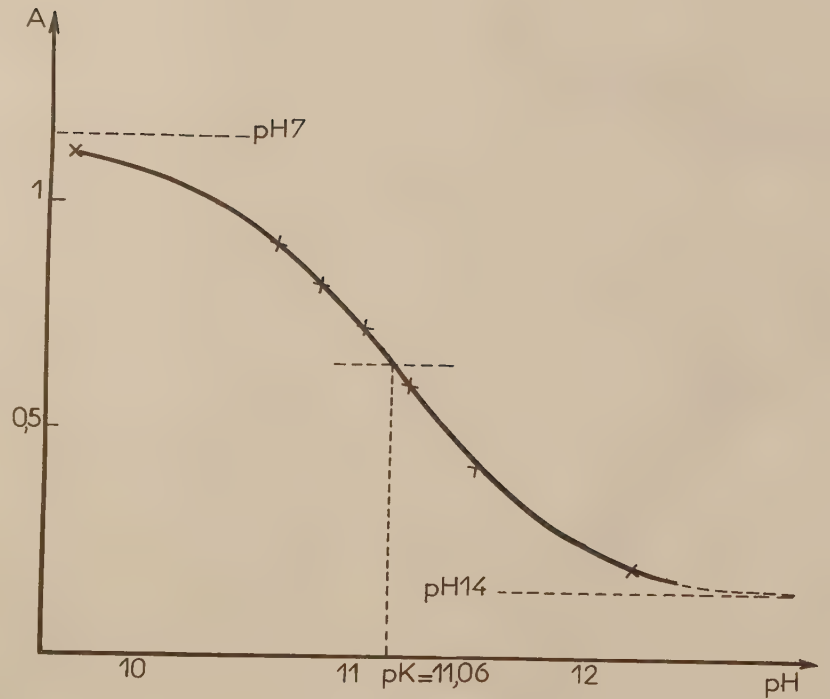

A
pH7
1
0,5
pH14
10
11
pK=11,06
12
pH

FIG 11

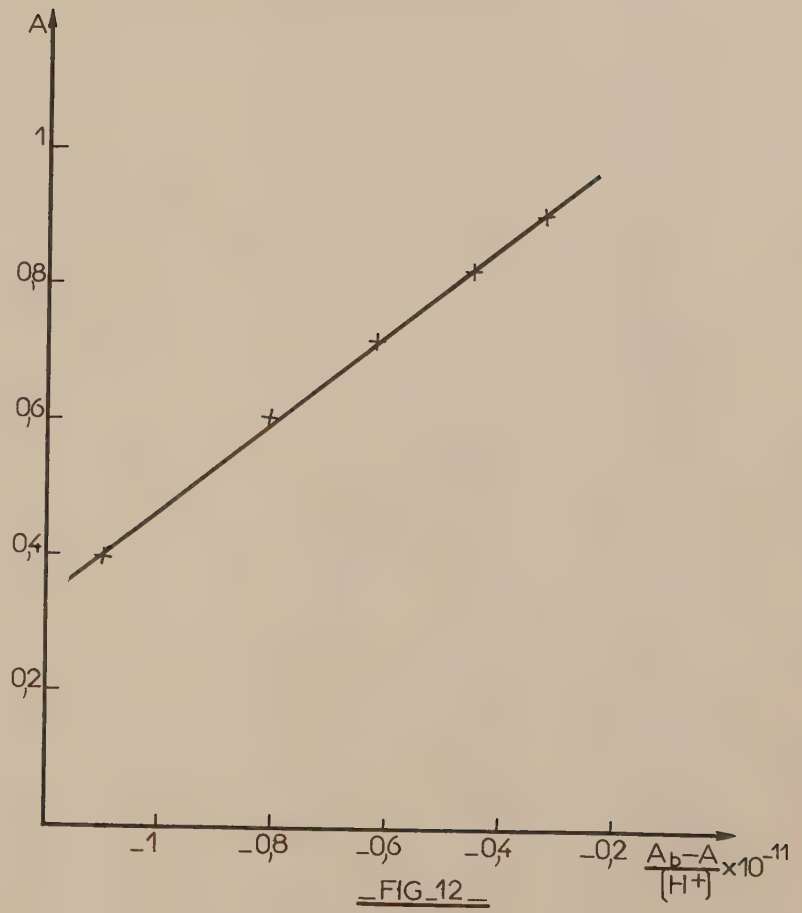

A
1
0,8
0,6
0,4
0,2
-1
-0,8
-0,6
-0,4
-0,2
$\frac{A_b - A}{[H^+]} \times 10^{-11}$

FIG 12

Ces résultats sont en bon accord avec la valeur mesurée par VOILANWSKI par spectrométrie.

b/ Détermination du pK des azurs.

Le pK des azurs a été déterminé à partir de mesures effectuées dans les mêmes conditions que celles décrites pour la thionine. Les résultats sont groupés dans le Tableau III pour l'azur B, dans le Tableau IV pour l'azur A et dans le Tableau V pour l'azur C. Les mesures ont été faites, dans le cas de l'azur A, sur le mélange des deux espèces symétriques et asymétriques.

pH	7,0	9,0	10,7	11,2	11,4	11,8	12,2	12,6	13,2	13,5
$A_{6480\ Å}$	1,04	1,00	0,96	0,89	0,79	0,68	0,53	0,37	0,26	0,20

TABLEAU III

pH	7,0	10,5	11,0	11,25	11,5	12,0	12,6	13,0	13,6
A $A_{6250\ Å}$	1,44	1,35	1,16	1,19	0,98	0,69	0,39	0,26	0,19

TABLEAU IV

pH	7,8	9,2	10,2	11,0	11,4	11,7	12,5	13,0
$A_{6100\ Å}$	0,98	0,894	0,89	0,75	0,59	0,53	0,21	0,13

TABLEAU V

L'interprétation des résultats d'après les méthodes décrites pour la thionine a permis de déterminer les valeurs des pK des azurs. On trouve :

- Azur B pK = 12,0 $\pm$ 0,1
- Azur A pK = 11,8 $\pm$ 0,1
- Azur C pK = 11,5 $\pm$ 0,1

On peut remarquer que le pK augmente quand le degré de méthylation de la thionine augmente. Ceci est sans doute dû à un effet inductif des groupements CH_3 fixés à l'atome d'azote qui facilitent la fixation d'un ion H^+.

B/ ETUDE DES SOLUTIONS AQUEUSES DE THIONINE EN SPECTROSCOPIE PAR ECLAIRS.

Nous avons tenté de déterminer la durée de vie de l'état excité triplet de la thionine par la méthode de spectroscopie par éclairs [1]

La solution de thionine irradiée avait été convenablement dégazée; la concentration était de l'ordre de 10^{-5} et le pH voisin de 6,6.

L'émission des tubes à éclairs excitateurs contenant du krypton et recevant la décharge d'un condensateur de 2,5 µF chargé à 18KV, était filtrée par une solution auqueuse de nitrite de sodium et de chromate de potassium. La solution était ainsi excitée uniquement par des radiations de longueurs d'ondes supérieures à 5000 Å.

Sur la figure 13, nous avons représenté les noircissements de la plaque photographique du spectrographe dispersif, mesurée au microdensitomètre. La courbe (a) représente le spectre de la thionine non excitée; les courbes (b) à (f) représentent le spectre de la solution irradiée, les retards entre l'éclair d'excitation et l'éclair d'analyse augmentant de (b) à (f). En aucun cas, nous n'avons observé l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption : mais nous avons pu évaluer

(1) *Nous remercions M. F. WILKINSON qui nous a initié, au Laboratoire de Chimie-Physique d'Oxford, à la technique de spectroscopie par éclairs, et qui a bien voulu nous permettre d'effectuer ces mesures.*

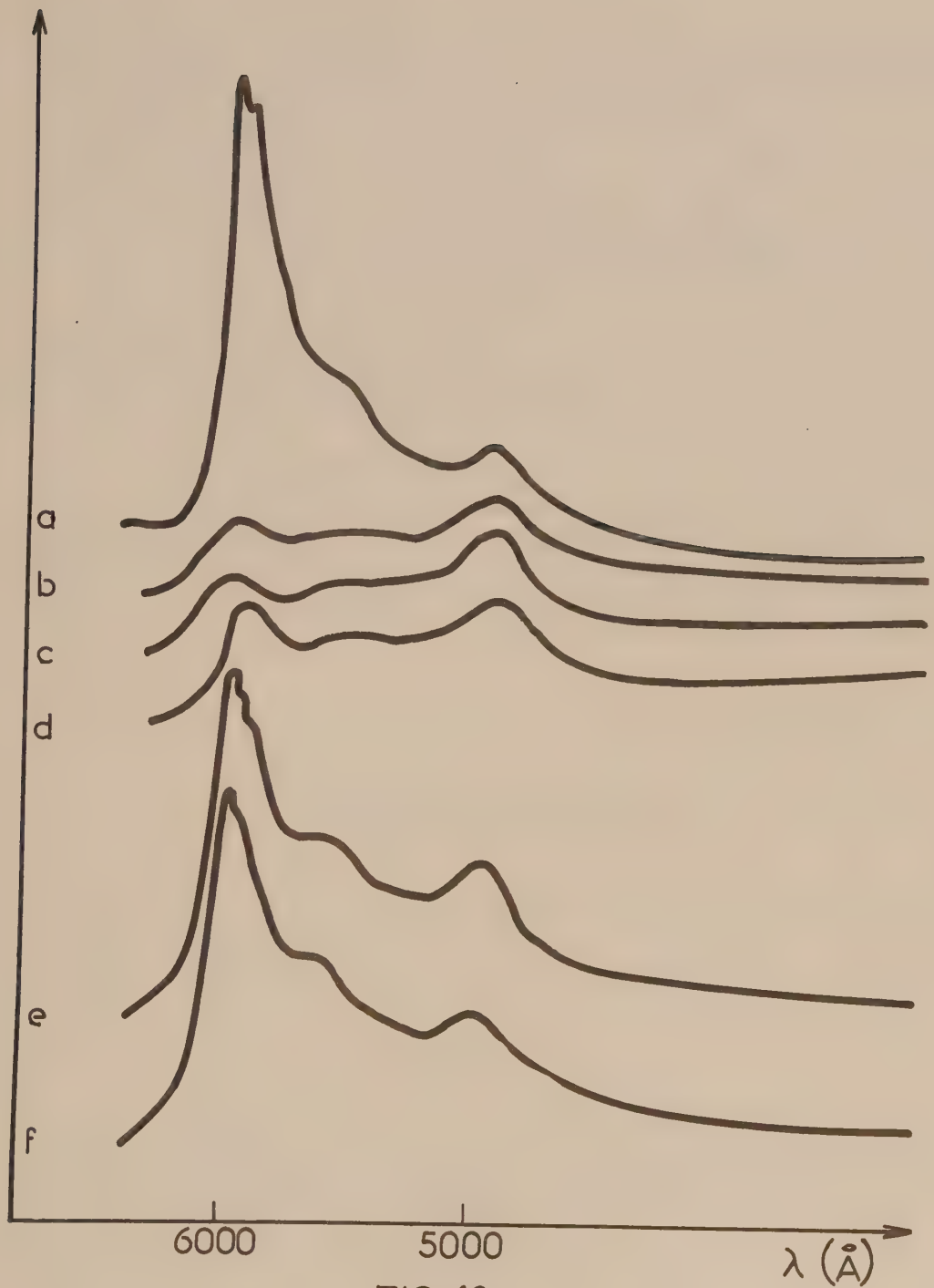


_FIG_13_

l'ordre de grandeur de la durée de vie de l'état excité de la manière suivante : les courbes (b) à (d) sont obtenues avec des retards inférieurs à 10 µ sec. ; le retard correspondant à la courbe (e) est de 15 µ sec., et celui relatif à la courbe (f) est de 20 µ sec. ; le spectre d'absorption de la thionine dans l'état fondamental disparaît sur les courbes (b) et (c), réapparaît légèrement sur la courbe (d) et davantage sur la courbe (e); le noircissement de la plaque est sensiblement le même sur la courbe (f) et sur la courbe (a).

Nous en avons déduit que la thionine est excitée probablement dans un état triplet dont la durée de vie est de l'ordre de 10µsec. Ce résultat vient d'être confirmé par FISCHER (51) qui évalue la durée de vie de l'état triplet de la thionine à 12 µ sec.

CHAPITRE II

ETUDE DE QUELQUES PROPRIETES DES ACIDES AMINO-POLYCARBOXYLIQUES

Les composés dont nous avons étudié les propriétés réductrices en présence de colorants à l'état excité sont désignés par le terme général d'acide α - amino-polycarboxylique. A la suite de leur utilisation courante en analyse complexométrique, on les appelle parfois complexons et on les désigne souvent, pour simplifier, par leurs initiales.

1°/ Formules, propriétés acides et pouvoir réducteur.

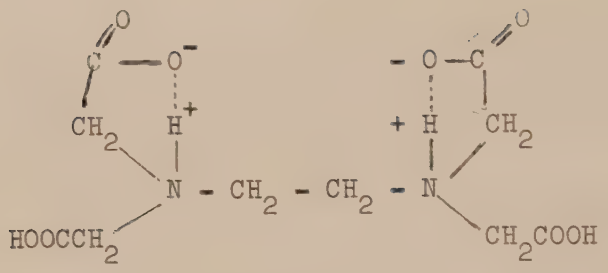
a/ Acides éthylène diamine tétraacétique et nitrilo-triacétique.

L'acide éthylène diamine tétra-acétique (EDTA) et l'acide nitrilo-triacétique (NTA) ont respectivement pour formule :

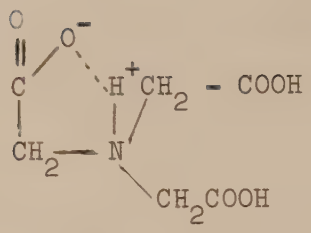
$$(HOOC - CH_2)_2 N - CH_2 - CH_2 - N (CH_2COOH)_2 \qquad \text{(EDTA)}$$

$$N(CH_2COOH)_3 \qquad \text{(NTA)}$$

Les études effectuées en spectroscopie infrarouge et en résonance magnétique nucléaire ont montré que ces composés, en solution acide, sont des ions dipolaires dont la structure est vraisemblablement la suivante (32) (37) (38) (39) :



(EDTA)



(NTA)

Pour mettre en évidence les atomes d'hydrogène ionisables, on écrira plus simplement l'EDTA sous la forme H_4Y et le NTA sous la forme H_3Z. En solution aqueuse, l'ionisation de ces composés conduit aux équilibres suivants :

$$H_4Y \rightleftarrows H_3Y^{-1} + H^+ \qquad pK_1 = 1,99$$

$$H_3Y^{-1} \rightleftarrows H_2Y^{-2} + H^+ \qquad pK_2 = 2,67$$

$$H_2Y^{-2} \rightleftarrows HY^{-3} + H^+ \qquad pK_3 = 6,16$$

$$HY^{-3} \rightleftarrows Y^{-4} + H^+ \qquad pK_4 = 10,26$$

dans le cas de l'EDTA, et

$$H_3Z \rightleftarrows H_2Z^{-1} + H^+ \qquad pK_1 = 1,89$$

$$H_2Z^{-1} \rightleftarrows HZ^{-2} + H^+ \qquad pK_2 = 2,49$$

$$HZ^{-2} \rightleftarrows Z^{-3} + H^+ \qquad pK_3 = 9,73$$

dans le cas du NTA. Les pK ont été déterminés à 20°C pour une forme ionique égale à 0,01 (24).

On a montré (33) que les hydrogènes fixés à l'atome d'azote sont ceux qui s'ionisent le plus difficilement. On peut calculer, d'après les valeurs des pK, la fraction de chacune des espèces ionisées existant en solution aqueuse, pour un pH donné. Ces fractions sont repré-

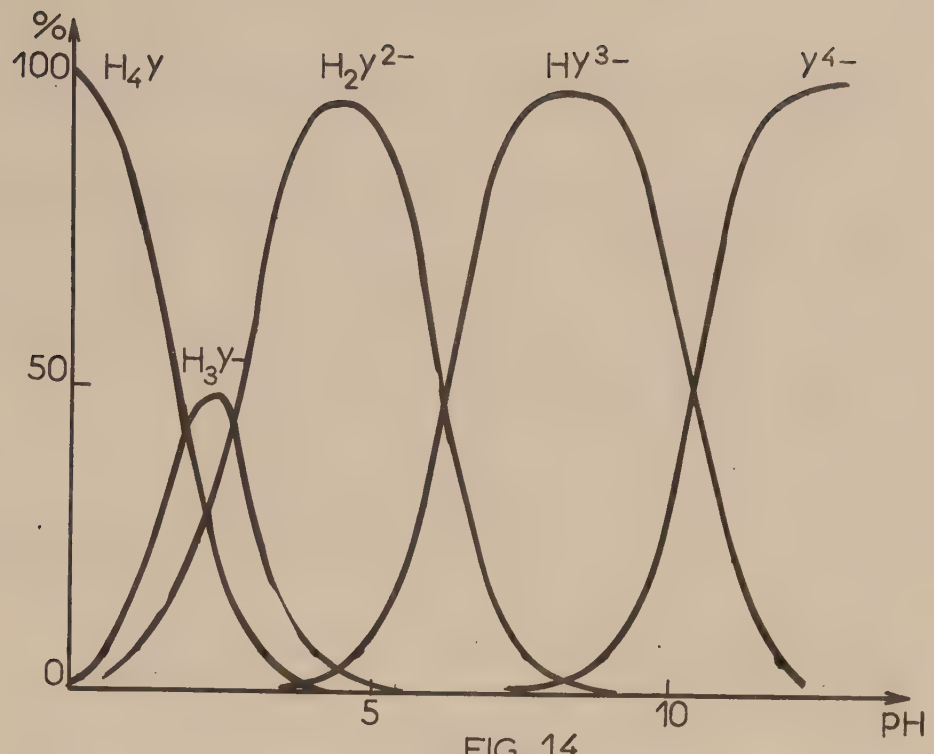


FIG_14

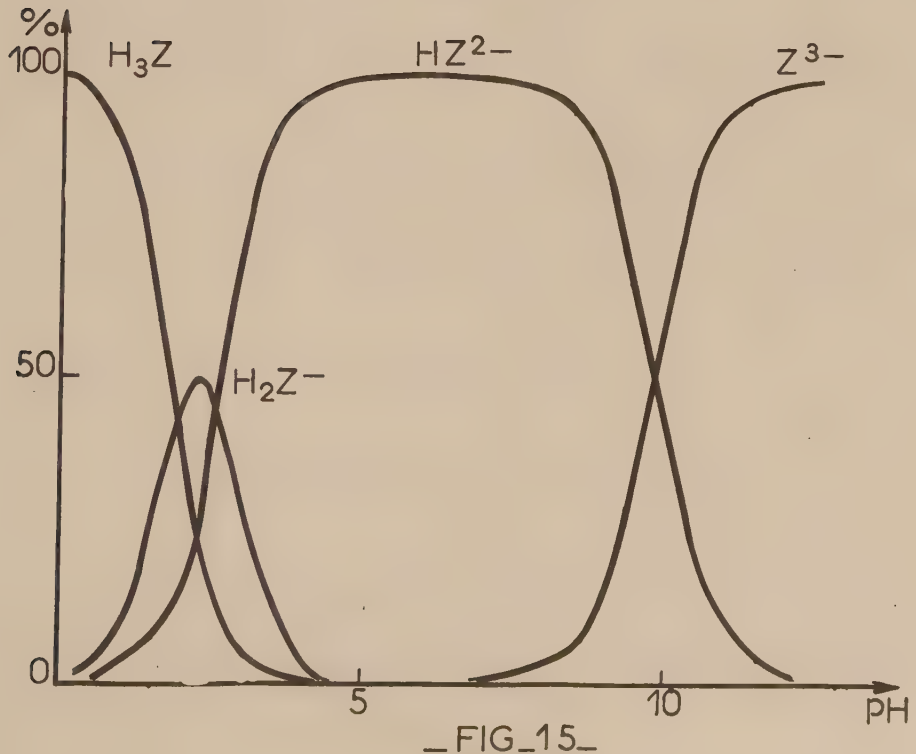


FIG_15

sentées en fonction du pH sur la Figure 14 pour l'EDTA et sur la Figure 15 pour le NTA.

L'oxydation des acides amino polycarboxyliques ne se produit qu'en présence d'oxydants puissants comme le permanganate de potassium (34). On observe alors une décarboxylation. Il est donc surprenant de constater que ces composés sont des réducteurs très efficaces dans les réactions photochimiques que nous avons étudiées, bien supérieurs au glucose par exemple.

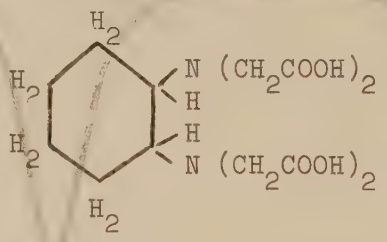
b/ Autres composés α amino polycarboxyliques.

A titre de comparaison, nous avons également étudié le comportement des acides amino polycarboxyliques suivants :

- l'acide diéthylène triamine NN'N'' penta acétique (DTPA) :

$$(HOOC\ CH_2)_2\ N - CH_2 - CH_2 - N(CH_2COOH) - CH_2 - CH_2 - N\ (CH_2COOH)_2$$

- l'acide cyclohexane diamino NN' tétra acétique (CyDTA) :



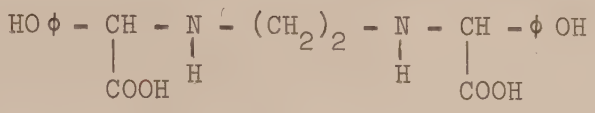
- l'acide hydroxyéthyl éthylène diamine NN' triacétique (HEDTA)

$$HOH_2C\ CH_2 \diagdown \quad N - CH_2 - CH_2 - N\ (CH_2COOH)_2$$
$$HOO\ C\ CH_2 \diagup$$

- l'acide diamino propanol tétraacétique (DPTA)

$$(HOOC\ CH_2)_2\ N - CH_2 - CH_2OH - CH_2 - N\ (CH_2\ COOH)_2$$

- l'acide éthylène diamine NN' dihydroxyphényl diacétique (EDPA) :



2°/ Détermination expérimentale de la variation de la constante d'ionisation K_3 de l'EDTA avec la température.

Afin d'interpréter les résultats de l'étude de la variation avec la température de la réactivité de l'EDTA que nous exposons plus loin, nous avons été amené à déterminer la variation de la constante d'ionisation K_3 avec la température.

Nous avons dosé, par de la soude 1 N, 100 cm^3 d'EDTA 0,05 M, la force ionique étant fixée à 0,1 par du nitrate de potassium. L'appareil utilisé était un pH-mètre Quéré, muni d'un dispositif de correction de température des électrodes dans la solution. La courbe de variation du pH au cours du dosage a été tracé à 20°C, 25°C, 30°C, 35°C et 40°C.

Nous avons obtenu les résultats rassemblés dans le tableau VI.

Température	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C
pK_3	6,25	6,18	6,10	6,02	5,93

TABLEAU VI

L'erreur due à la détermination graphique de pH_3 était de $\pm$ 0,01.

On constate qu'une faible variation de température déplace très sensiblement l'équilibre d'ionisation. A titre de comparaison, rappelons que dans le cas de l'acide acétique, on a les valeurs suivantes (35) : $pK_{20°C} = 4,756$ et $pK_{40°C} = 4,768$ et dans le cas de la glycine : $pK_{20°C} = 6,36$ et $pK_{40°C} = 6,22$.

TROISIEME PARTIE

ETUDE DE LA PHOTOREDUCTION DES THIONINE ET N-METHYL THIONINES PAR LES ACIDES AMINO-POLYCARBOXYLIQUES

CHAPITRE I

MISE AU POINT

A partir de 1928, on trouve des mémoires signalant la réduction des colorants du groupe des thiazines en irradiant la solution en lumière rouge. Les agents réducteurs sont l'allylthiourée (40), le glyoxal (40), le sulfate ferreux (41) (42). Les recherches, orientées vers une éventuelle application à la technique de la photographie, ont montré que, dans le cas de la photoréduction de la thionine par le sulfate ferreux on avait affaire à un pseudo-équilibre (43) :

$$\text{Thionine} + 2\ Fe^{++} \underset{\text{obscurité}}{\overset{\text{lumière}}{\rightleftharpoons}} \text{leuco thionine} + 2\ Fe^{+++}$$

l'état d'équilibre, appelé état photostationnaire, dépendant de l'intensité de la radiation. E. RABINOVITCH (44), a étudié l'influence de la concentration des réactifs et celle de l'intensité lumineuse sur la position de l'état photostationnaire. Vers 1940, le même auteur (45) a étudié les propriétés photogalvaniques du système et a envisagé la possibilité de convertir en énergie électrique l'énergie solaire absorbée par un mélange de thionine et de fer ferreux.

Les études photochimiques sur la thionine ont été reprises vers 1958. HARDWICK (46) a tenté d'approfondir le mécanisme de la photoréduction de la thionine par le sulfate ferreux. CLARK et Coll. (47) ayant montré que la réduction non photochimique de la thionine se fait par l'intermédiaire d'une espèce radicalaire appelée semi-thionine, HARDWICK a supposé qu'il en est de même dans la réaction photochimique, l'intervention de l'irradiation s'effectuant uniquement dans la première étape de la réduction.

HARDWICK n'a pas pu mettre en évidence la nature de l'état excité réactif. Il a admis que la réaction se fait uniquement à la suite de chocs entre les molécules de thionine excitée et de fer ferreux.

En 1960, AINSWORTH (46) d'une part et HAVEMANN (49) d'autre part, ont proposé un mécanisme réactionnel dans lequel interviendrait un complexe thionine -Fe^{II}. L'existence d'un tel complexe est cependant difficile à démontrer par les méthodes classiques.

PARKER (50), grâce à la spectroscopie par éclairs, a déterminé le mécanisme de photoréduction de la thionine par le sulfate ferreux : l'espèce excitée réactive est un état triplet; sa durée de vie en milieu acide sulfurique 0,1 N est 2.10^{-5} seconde; la constante de vitesse de réduction du triplet en semi-thionine est de l'ordre de 3.10^{7} litre $mole^{-1}$ sec^{-1}. D'après PARKER, aucun complexe ou association entre les réactifs ne peut être mis en évidence. Le schéma réactionnel est le suivant :

$$T \xrightarrow{h\nu} {}^{3}T^{*} \xrightarrow[(Fe^{3+})]{Fe^{2+}} S \xrightarrow[(Fe^{3+})]{} L$$

T étant la thionine à l'état fondamental, ${}^{3}T^{*}$ son tétat excité triplet, S la forme semi-thionine, L la forme leuco.

Un mécanisme de photoréduction de la thionine par l'allylthiourée a été proposé récemment par FISCHER (51) : la molécule d'allythiourée réagit avec la thionine à l'état excité triplet pour donner de la semi-thionine, et un radical allylthiourée; la réaction continue ensuite entre ces deux radicaux pour donner la leuco-thionine. La constante de vitesse de la première réaction est de $1,6.10^{7}$ litre $mole^{-1}$ sec^{-1} et celle de la seconde $1,8.10^{9}$ litre $mole^{-1}$ $sec.^{-1}$.

La photoréduction du bleu de méthylène par l'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA) fut découverte par MERKEL et NICKERSON en 1954 (52) et étudiée par OSTER et WOTHERSPOON (53) qui trouvent que la vitesse de photoréduction du bleu de méthylène croît avec le pH. La réaction étant retardée par la paraphénylène diamine, les auteurs admettent que l'état excité réactif est un état triplet dont la durée de vie est égale ou supérieure à $8,7.10^{-5}$ secondes; la réaction, selon eux, serait une réaction bimoléculaire.

En 1956, OBATA et KOIZUMI (54) ont étudié la photoréduction du bleu de méthylène par les mono, di et triméthylamine. Selon ces auteurs, le rendement quantiquende la réaction à pH 9 est de l'ordre de 0,01. La vitesse de la réaction est une fonction croissante du pH, comme dans le cas de l'EDTA. Les auteurs expliquent ce dernier phénomène en supposant qu'il se forme un complexe, pendant l'irradiation, entre le bleu de méthylène et l'amine, par l'intermédiaire d' un ion hydroxyle.

Reprenant plus tard l'étude de la photoréduction du bleu de méthylène par la triméthylamine, KOIZUMI (57) et ses collaborateurs mesurent par la méthode de spectroscopie par éclairs le pK de l'état triplet du bleu de méthylène; ils trouvent pK = 6,7; sa durée de vie est estimée à plusieurs dizaines de microsecondes; ils mettent en évidence une forme semi réduite analogue à une forme semi-quinonique.

En 1962, MATSUMOTO (58) étudia la réactivité photochimique du bleu de méthylène avec les N-phényl-glycines. Il trouve que le rendement quantique croît avec le pH et passe par un maximum vers pH 7,5. La nature des substituants du radical phényle influe sur la valeur du rendement quantique : la substitution de groupements aussi bien électropositifs qu'électronégatifs sur les positions ortho et para retardent la réaction.

En ce qui concerne les acides amino polycarboxyliques, leur pouvoir réducteur des états excités de certains colorants a été signalé principalement pour l'EDTA. Ainsi LINDQUIST (59) a étudié l'oxydation de l'EDTA par le fer ferrique, photosensibilisée par la fluoresc éine irradiée. Le complexe (Fe^{III}-EDTA) est soumis à une oxydo-réduction interne. La constante de vitesse de la réaction globale est de $0,8.10^9$ mole l^{-1} sec^{-1}.

MAUZERALL (60) a étudié la photoréduction de l'uroporphyrine par l'EDTA. Le rendement quantique varie avec le pH, et passe par un maximum situé vers pH 6; dans ce cas, il est voisin de 0,5.

Les réactions dans lesquelles l'EDTA est un réducteur sont peu nombreuses.

CHAPITRE II

TECHNIQUE EXPERIMENTALE

Du point de vue cinétique, une réaction photochimique est surtout caractérisée par son rendement quantique.

La mesure du rendement quantique s'effectue habituellement de la manière suivante : on irradie pendant un temps donné et on détermine ensuite le nombre de molécules transformées. Puis, on évalue le nombre de photons absorbés, le plus souvent par actinométrie chimique, en irradiant avec le même faisceau et pendant le même temps une solution de réactif dont on connait le rendement quantique. Cette méthode, assez longue, n'est surtout précise que si l'on dispose d'une source lumineuse très stable, et si le système étudié n'évolue pas dans l'obscurité. Elle donne de bons résultats dans le cas des réactions qui ont un faible rendement quantique.

Par contre, dans le cas des réactions photochimiques des thiazines, dont le rendement quantique est élevé, il peut se produire une ou plusieurs réactions faisant intervenir la forme réduite. C'est pourquoi nous avons mis au point une méthode permettant de mesurer non seulement le rendement quantique à un instant quelconque, mais aussi le rendement quantique initial; il s'agissait dans ce cas de le mesurer pendant un temps suffisamment court, au début de la réaction, pour que la concentration du colorant réduit soit encore négligeable. Nous exposons tout d'abord les méthodes que nous avons employées puis l'appareillage que nous avons mis au point pour mener à bien les mesures.

I METHODES DE MESURES DES RENDEMENTS QUANTIQUES.

La mesure consiste à déterminer, pour une même réaction :

- la vitesse de la réaction,
- le nombre de photons absorbés.

1°/ Mesure des vitesses des réactions.

Il est évidemment commode d'utiliser le même faisceau lumineux pour provoquer la réaction et pour déterminer la concentration du colorant au cours de l'irradiation. L'enregistrement au cours du temps de l'intensité du faisceau lumineux transmis par la solution permet de calculer la vitesse de la réaction, non seulement à un stade quelconque d'avancement de la réaction, mais aussi à l'instant initial. En effet, si les solutions sont suffisamment diluées pour qu'on puisse négliger les associations entre les molécules de colorants, on peut écrire :

$$I = I_0 \, e^{-2,3 \, \varepsilon \ell c}$$

I étant l'intensité du fasceau lumineux transmis,
I_0 celle du faisceau lumineux incident. ε est le coefficient d'extinction molaire du colorant pour la longueur d'onde choisie, c sa concentration et ℓ le trajet optique dans la solution.

En différenciant cette expression par rapport au temps, il vient :

$$\frac{1}{I}\frac{dI}{dt} = - 2,3 \, \varepsilon \ell \, \frac{dc}{dt}$$

Par définition, la vitesse de la réaction s'écrit :

$$v = - \frac{dc}{dt}$$

il vient :

$$v = \frac{1}{2,3 \, \varepsilon \ell I} \cdot \frac{dI}{dt}$$

Considérons tout d'abord la détermination relative de la réactivité du colorant, en présence de réducteurs différents par exemple. Il suffit de déterminer la variation de la vitesse initiale de photoréduc-

tion, à intensité du faisceau lumineux constante et à concentration initiale du colorant identique pour toutes les solutions. La mesure se ramène à celle de la pente de la tangente au temps zéro à la courbe $I = f(t)$ enregistrée. Dans ce cas, le rapport entre les pentes des tangentes initiales aux courbes enregistrées pour une solution d'essai $\frac{dI}{dt}$ et pour une solution choisie comme référence $(\frac{dI}{dt})_{réf.}$, définit la vitesse relative initiale de photoréduction que nous appellerons V_r :

$$V_r = \frac{\frac{dI}{dt}}{(\frac{dI}{dt})_{réf.}}$$

la vitesse de la réaction de référence étant prise arbitrairement égale à l'unité.

2°/ Mesure des rendements quantiques.

Pour déterminer la valeur du rendement quantique initial, il est nécessaire de mesurer en outre le nombre d'Einstein absorbés par seconde par la solution. Soit I_0-I cette valeur; le rendement quantique peut s'écrire sous la forme :

$$\Phi = \frac{v \text{ initiale}}{I_0 - I} = \frac{1}{2{,}3\ \varepsilon \ell (I_0 - I)} \cdot (\frac{1}{I} \frac{dI}{dt})_{t = 0}$$

La valeur du rendement quantique pour un degré quelconque d'avancement de la réaction peut être mesuré :

1°- en déterminant la pente de la tangente à la courbe $I = f(t)$ à l'instant t ;
2°- en mesurant le nombre d'Einstein absorbés par seconde par une solution du colorant à la concentration correspondante.

La méthode suivante est plus générale et renseigne immédiatement sur l'évolution éventuelle du rendement quantique au cours de la réaction.

Ecrivons la définition du rendement quantique "instantané" (1) sous la forme :

(1) *Le rendement quantique "instantané" se rapporte en réalité à la mesure effectuée pendant un temps de l'ordre de la seconde, durée habituelle de la réponse des appareils de mesure, et non à celle qu'on pourrait effectuer en spectroscopie par éclairs pendant un temps comparable à la durée de vie des états excités.*

$$v = \Phi\ (I_0 - I)$$

v étant exprimé en mole ℓ^{-1} sec^{-1} et I_0-I en Einstein ℓ^{-1} $sec.^{-1}$

D'après la loi de Beer-Lambert, il vient :

$$v = -\frac{dc}{dt} = \Phi\ I_0\ (1 - e^{-2,3\ \varepsilon \ell c})$$

cette expression peut s'écrire :

$$-\frac{dc}{1 - e^{-2,3\ \varepsilon \ell c}} = \Phi I_0\ dt$$

et, en intégrant cette équation, on a :

$$-\int_{C_0}^{C} \frac{dc}{1 - e^{-2,3\ \varepsilon \ell c}} = \Phi\ I_0 \int_0^t dt$$

c_0 et c étant respectivement les concentrations du colorant aux temps 0 et t.

L'absorbance de la solution étant donnée par l'expression $A = \varepsilon \ell c$, on obtient la relation :

$$\ell n\ (e^{2,3\ A} - 1) = \ell n\ (e^{2,3\ A_0} - 1) - 2,3\ \varepsilon \ell\ \Phi\ I_0 t$$

On mesure sur la courbe I = f(t) enregistrée, les valeurs de A d'après la relation $A = \log \frac{I_o}{I}$ et on porte sur un graphique la variation de $\ell n(e^{2,3\ A} - 1)$ en fonction du temps; la courbe obtenue traduit l'évolution de la réaction. En effet :

- Si on obtient une droite, Φ est constant tout au long de la réaction;
- Si la droite présente un changement de pente à partir d'un certain stade, le rendement quantique varie à ce degré d'avancement de la réaction.
- Enfin, lorsqu'on obtient une courbe, la réaction n'est pas du premier ordre par rapport au colorant excité, ou bien il se superpose une réaction concurrente à partir des produits de la réaction photochimique.

La valeur de Φ ne peut être déterminée par cette méthode

que si la solution est irradiée en lumière monochromatique. Dans le cas contraire, l'expression de la vitesse fait intervenir la sommation de l'expression $1-e^{-2,3\,\varepsilon\nu\ell c}$ dans le domaine des fréquences ν où le colorant absorbe. Il est alors difficile d'évaluer avec précision cette quantité.

II APPAREILLAGE.

On peut faire varier la vitesse d'une réaction photochimique, toutes choses étant égales par ailleurs, en modifiant l'intensité du faisceau lumineux.

Nous avons choisi d'irradier les solutions étudiées de façon telle que la réaction totale s'effectue en quelques dizaines de secondes. Ceci nous a permis de rendre négligeables les réactions concurrentes de la réaction photochimique proprement dite, qui se produisent principalement à la suite de la formation du dérivé leuco du colorant.

Le schéma de principe de l'appareil est représenté sur la figure 16.

Source lumineuse.

Nous avons surtout utilisé une lampe à filament de tungtène alimentée par un générateur de courant continu stabilisé, le courant traversant la lampe pouvant être réglé grâce à un potentiomètre. La variation lente de l'émission de la lampe au cours du temps, due à un vieillissement du filament, peut donc être compensée entre deux mesures par un réglage de l'intensité du courant.

Faisceau lumineux.

Un système de condenseurs et de lentilles (CL) focalise une partie de la lumière émise par la lampe sur un diaphragme (D) comportant un verre dépoli. Une lentille (L') placée à distance convenable, permet d'obtenir un faisceau de rayons lumineux approximativement parallèles, que l'on peut faire éventuellement converger en déplaçant la lentille (L'). Un filtre interférentiel (F) permet d'isoler le domaine

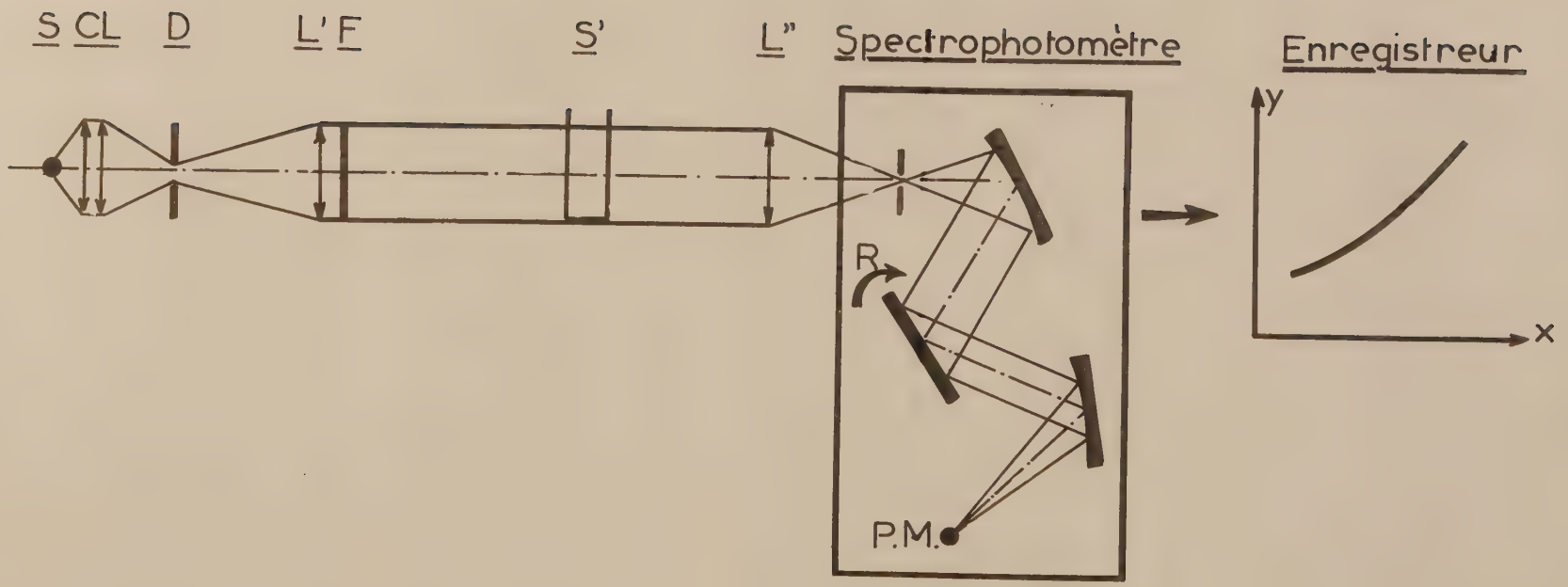


FIG 16

de longueurs d'onde correspondant à la bande d'absorption du colorant étudié.

Les cellules de réaction, décrites plus loin sont fixées sur un support (S), réglable de façon à choisir la partie la plus homogène du faisceau lumineux. A la sortie des cellules, ce dernier est ensuite focalisé par la lentille (L'') sur la fente d'entrée d'un spectrophotomètre du type Spectralux (SAFAS), Monaco). Le réseau du spectrophotomètre est réglé, de façon à analyser les radiations de longueurs d'onde correspondant au maximum d'absorption du colorant.

Enregistrement des courbes $I = f(t)$

La réponse du photomultiplicateur du spectrophotomètre est reçue par un potentiomètre enregistreur SEFRAM à déroulement rapide.

On enregistre ainsi la courbe I=f(t) qui représente l'intensité lumineuse transmise par la solution au maximum d'absorption. La stabilité du dispositif permet d'effectuer des mesures reproductibles avec une précision de l'ordre de 1 %.

III DETERMINATION DU NOMBRE DE PHOTONS ABSORBES PAR LES SOLUTIONS IRRADIEES.

Nous avons utilisé deux thermopiles différentes : une thermopile Schwarz "FT 16 linear vacuum thermopile" et une thermopile Kipp. La sensibilité de ces thermopiles est comparable, mais les possibilités d'utilisation de la deuxième sont limitées par son encombrement.

La thermopile Schwarz est composée de deux éléments sensibles dont l'un est constamment obscurci, montés en opposition série ou parallèle. On peut ainsi corriger les variations de température. L'élément sensible aux radiations qui a une surface de 9 x 0,5 mm^2 est monté très près de la face métallique de protection (environ 3mm); on peut donc effectuer des mesures d'intensité lumineuse immédiatement à la sortie des cellules de réaction.

Lorsque la thermopile reçoit une énergie lumineuse de 1 µW la force électromotrice créée par l'absorption totale du rayonnement est de 26 µV . Il est donc nécessaire d'utiliser un galvanomètre très

sensible. Celui dont nous disposons a une sensibilité de 4.10^{-9} Ampère par millimètre de déviation du spot lumineux. Sa résistance intérieure est de 49 Ω. En tenant compte de la résistance interne de la thermopile, dont chaque élément a une résistance de 200 Ω , on peut ainsi apprécier une variation de la force électromotrice de 1,8 μV , lorsqu'on utilise le montage série opposition. La précision des mesures est de l'ordre de 7.10^{-8} W, ce qui correspond, à 6000 Å , à un flux de $7,8\ 10^{-12}$ Eeinstein $sec.^{-1}\ cm^{-2}$.

Le flux du faisceau lumineux est de l'ordre de 10^{-9} Eeinstein $sec.^{-1}\ cm^{-2}$, ce qui, pour une cellule de 1 cm d'épaisseur, correspond à 10^{-6} Einstein $\ell^{-1}\ sec.^{-1}$.

Etant donné les dimensions réduites de la surface sensible de la thermopile, on peut vérifier l'homogénéité d'un faisceau lumineux. Nous avons monté la thermopile sur un support adapté à celui de la cellule, pourvu de glissières munies de vis réglables, permettant d'explorer le plan perpendiculaire aux rayons lumineux.

La thermopile Kipp est constituée par une surface sensible de 10 x $10mm^2$ située à environ 20 cm en arrière du premier d'une série de diaphragmes destinés à isoler un faisceau lumineux de section carrée de 10 mm de côté. Elle est surtout utilisée pour mesurer l'énergie transportée par un faisceau de rayons approximativement parallèles. Etalonnée par le National Bureau of Standards, elle nous a principalement servi à vérifier l'étalonnage de la thermopile Schwarz.

En utilisant la thermopile Schwarz , placée contre la face de sortie de la cellule, on peut déterminer le flux du faisceau lumineux I_0 transmis par la cellule contenant le solvant.

En présence de colorant à une concentration donnée, et en l'absence de réactif, il est possible de déterminer la valeur du flux lumineux I transmis par la solution. Une courbe d'étalonnage nous a permis d'établir la variation de la quantité $\sum_{\nu}(1-e^{-2,3\varepsilon_\nu \ell c})$ en fonction de l'absorbance des solutions de colorant. Les mesures du nombre d'Einstein absorbés à un instant quelconque de l'irradiation se ramènent alors simplement à la mesure de I_0 après ou avant l'enregistrement de la courbe I=f(t). L'utilisation de la courbe d'étalonnage permet ensuite de déduire, pour un degré quelconque d'avancement de la réaction, le nombre d'Einstein absorbés en une seconde. La précision des mesures du flux lumineux est de l'ordre de 2 à 3 %.

La réaction photochimique du colorant étudié peut servir d'actinomètre chimique, lorsque son rendement quantique dans des conditions précises a été déterminé. Nous appellerons ce type d'actinométrie, "actinométrie interne".

IV METHODES DE DEGAZAGE DES SOLUTIONS.

Il est nécessaire d'éliminer l'osygène dissous dans les solutions. Deux procédés de dégazage ont été employés :

1°/ Dégazage par le vide.

On utilise une pompe à diffusion de mercure permettant d'obtenir un vide supérieur à 10^{-5} mm de mercure. On effectue plusieurs fois le "cycle de dégazage" suivant : la solution est refroidie à la température d'ébullition de l'azote, puis mise en communication avec le circuit de vide; lorsque la pression est inférieure à 5.10^{-5} mm de mercure, on isole le récipient contenant la solution et on réchauffe en agitant; on congèle à nouveau à -180°C et on mesure la pression.

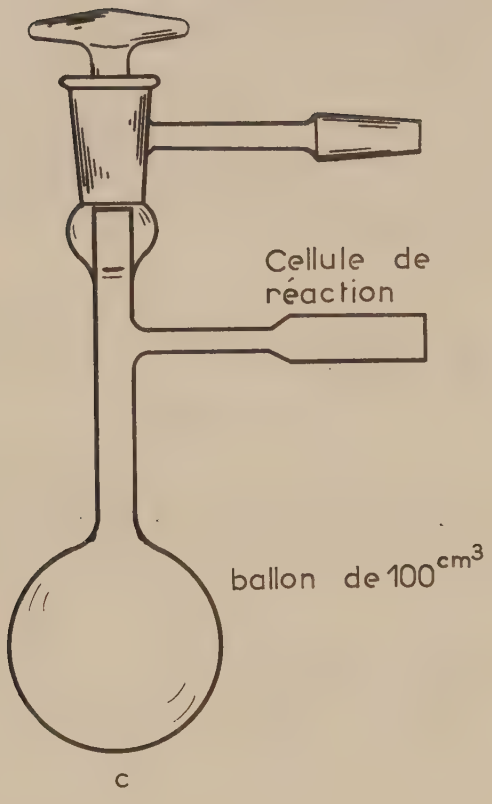
Après avoir réchauffé, agité, puis refroidi la solution, si la pression mesurée sans avoir mis le récipient en communication avec la ligne de vide est de l'ordre de 5.10^{-5} mm de mercure (généralement après quatre à cinq cycles de dégazage), on considère que la solution est suffisamment dégazée. En réalité, la concentration de l'oxygène dissous n'est pas appréciable par les méthodes classiques d'analyse. Nous avons constaté par ailleurs que la multiplication des cycles de dégazage n'amène aucun changement dans les résultats des mesures de cinétique.

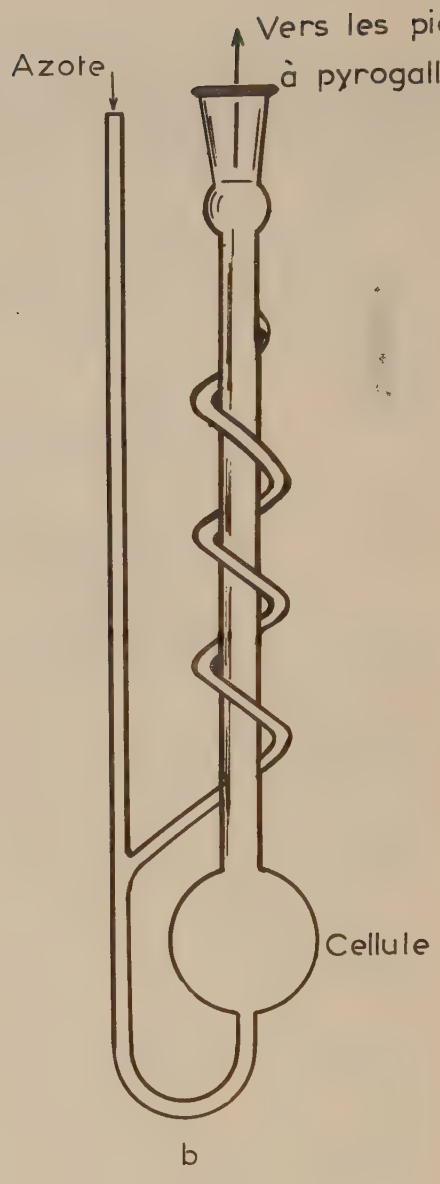
La durée du dégazage, avec notre appareillage, varie entre deux et trois heures.

Sur la Figure 17 c , nous avons représenté le récipient adapté à la cellule colorimétrique proprement dite et permettant de refroidir les solutions aqueuses à -180°C.

2°/ Utilisation d'un courant d'azote de haut degré de pureté.

Comme nous le verrons plus loin, il est relativement


Cellule de
réaction
ballon de 100 cm3
c


Azote
Vers les piéges
à pyrogallol
Cellule
b

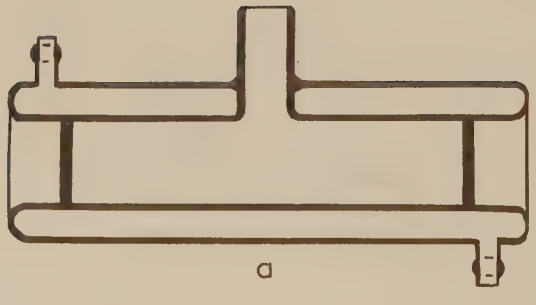

a

FIG 17

facile de chasser l'oxygène des solutions aqueuses par barbotage d'un gaz inerte; on arrive ainsi à une teneur en oxygène qui ne dépend plus que de celle du gaz utilisé (61). Dans ce cas, la cellule est adaptée au dispositif représenté sur la figure 17 b, grâce auquel le gaz, envoyé bulle à bulle, reste très longtemps en contact avec la solution. Nous avons utilisé l'azote U du commerce (l'Air Liquide) dont la teneur en oxygène est inférieure à 5 ppm.

V CELLULES DE REACTION.

Deux types de cellules ont été utilisés. Les cellules peuvent avoir des épaisseurs variant de 1 cm à 10 cm. Pour fixer la température nous avons utilisé la cellule représentée sur la figure 17 a : la circulation d'eau du thermostat ne traverse pas le trajet du faisceau lumineux, et ne perturbe pas la mesure.

Dans le cas où l'on effectue des mesures à température ambiante, des cellules du type courant en colorimétrie, mais pouvant tenir le vide, sont soudés sur l'un ou l'autre des appareils de dégazage.

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX

I VITESSE INITIALE DE PHOTOREDUCTION DES COLORANTS. ALLURE GENERALE DU PHENOMENE.

Nous avons tout d'abord étudié la variation, en fonction du pH, de la réactivité des colorants thiaziniques avec quelques acides amino-polycarboxyliques et quelques composés aminés, choisis d'après la nature des groupements fixés à l'atome d'azote fonctionnel. Nous avons caractérisé la réactivité par la vitesse relative initiale V_r de photoréduction, définie précédemment.

A/ *PHOTOREDUCTION DU BLEU DE METHYLENE.*

1°/ Composés amino-polycarboxyliques

Sur la figure 18 nous avons représenté les variations de la vitesse relative V_r de photoréduction du bleu de méthylène par l'EDTA. Les unités de V_r sont arbitraires.

La variation de V_r avec le pH, pour les composés suivants, est représentée sur la figure 19 :

NTA (1), EDPA (2), DTPA (3), HEDTA (4), CyDTA (5)

Pour tous ces composés, la vitesse de réaction est une fonction croissante du pH, excepté le CyDTA. La variation de la réactivité de l'EDTA avec le bleu de méthylène en fonction du pH est en bon accord avec les résultats publiés par ailleurs par OSTER et WHOTERSPOON (53).

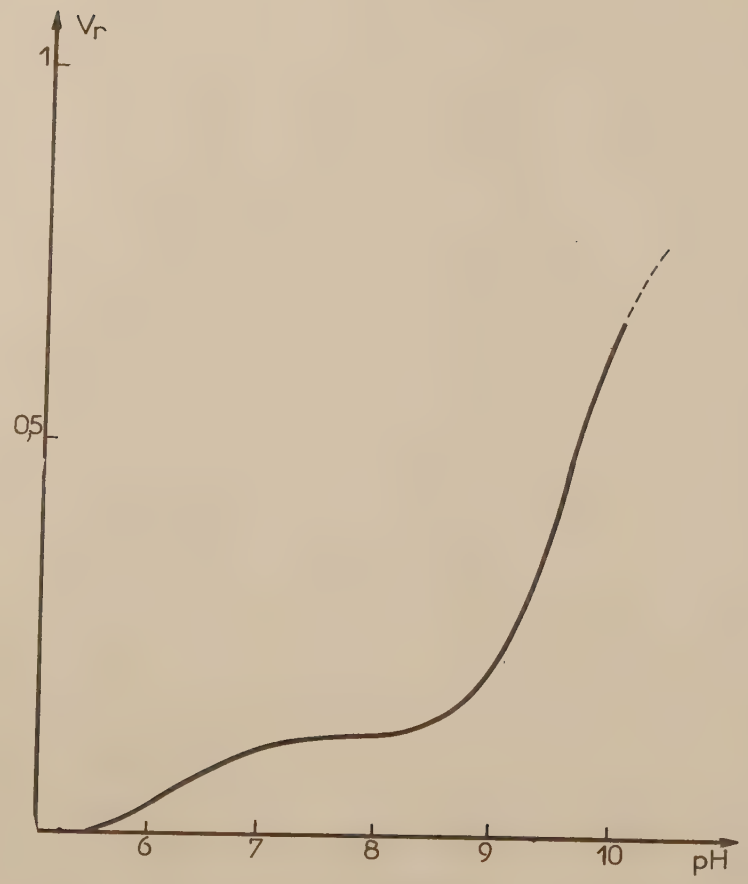


_FIG_18_

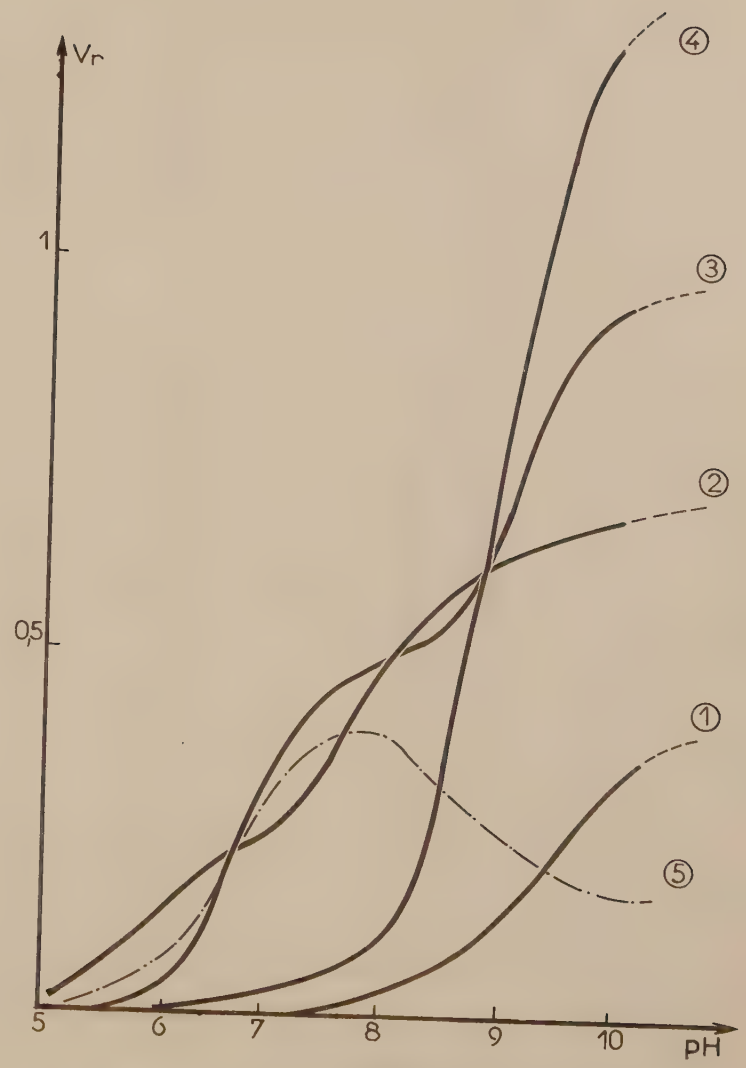


_FIG_19_

2°/ Autres composés aminés

Le bleu de méthylène est photoréduit par la plupart des composés aminés. Comme dans le cas des composés vus précédemment, la vitesse de photoréduction croît avec le pH; elle est plus ou moins grande suivant la nature des groupements substitués à l'atome d'azote de la fonction amine; par exemple, à pH 10, elle décroît dans l'ordre suivant :

$$N(CH_2COOH)_3 > N(CH_3)_3 > N(CH_2CH_2OH)_3 > N(CH_2CH_3)_3$$

De plus, la classe de l'amine influe sur la réactivité de la manière suivante :

amine tertiaire > amine secondaire > amine primaire

La réactivité de ces composés est beaucoup plus faible que celle des acides aminopolycarboxyliques. Ainsi, à pH 10, la vitesse de photoréduction du bleu de méthylène par la triméthylamine est environ vingt fois plus petite que celle mesurée en présence d'EDTA.

B/ *PHOTOREDUCTION DE LA THIONINE*

1°/ Vitesse relative de photoréduction de la thionine par l'EDTA, en fonction du pH.

Nous avons trouvé que la réactivité de la thionine avec l'EDTA en fonction du pH était différente de celle du bleu de méthylène. La vitesse de photoréduction en fonction du pH, représentée sur la figure 20, passe par une valeur maximale vers pH 6,6 et décroît en milieu basique.

2°/ Réactivité de la thionine avec divers composés aminopolycarboxyliques et aminés.

La vitesse de photoréduction de la thionine par le composé cité au paragraphe A passe par une valeur maximale lorsqu'on fait varier le pH. L'ordre de réactivité est le même que celui trouvé dans le cas du bleu de méthylène. Les composés aminés ou aminopolycarboxyliques peuvent être classés en deux catégories suivant la zone de pH dans laquelle se situe le maximum de la vitesse relative

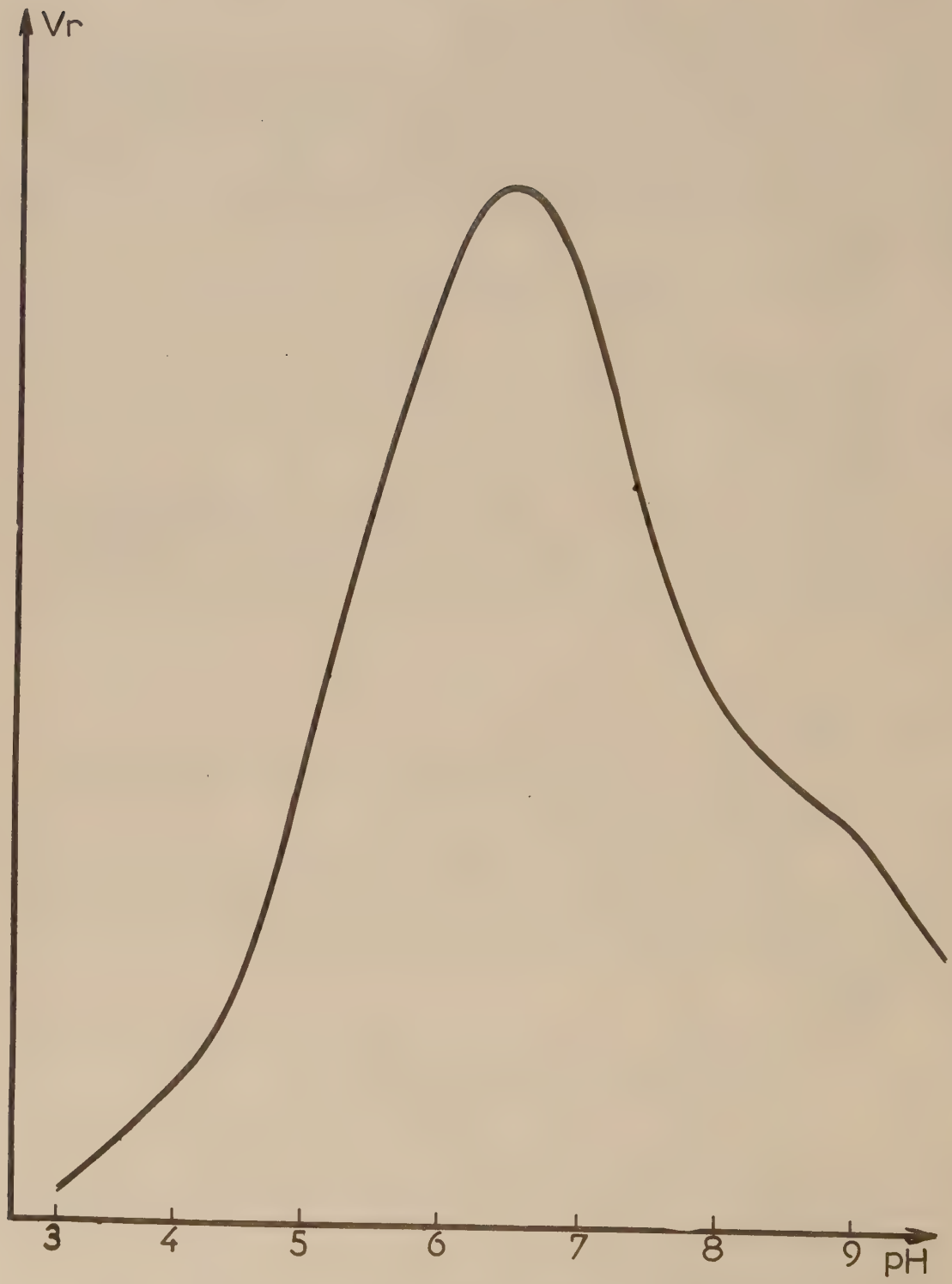


FIG. 20

de photoréduction :

a- maximum vers pH 6,6 : EDTA, CyDTA
b- maximum vers pH 8-9 : NTA, DTPA, DPTA, amines, amino alcools.

Si on excepte la position du maximum, les courbes de variation de V_r en fonction du pH ont la même allure que celle représentée sur la Figure 20.

C/ PHOTOREDUCTION DES AZURS

Comme dans le cas de la thionine, la vitesse de photoréduction des azurs A, B et C par l'EDTA passe par une valeur maximale lorsqu'on augmente le pH. L'allure de la courbe de variation de la réactivité en fonction du pH est semblable à celle de la thionine et la position du maximum n'est nettement différente que dans le cas de l'azur B.

Dans le Tableau VII, nous avons reporté le pH du maximum de réactivité pour chacun des azurs et pour la thionine :

Composé	pH du maximum de réactivité
Azur A	6,8
Azur B	7,2
Azur C	6,6
Thionine	6,6

TABLEAU VII

II RENDEMENTS QUANTIQUES DES REACTIONS DE PHOTOREDUCTION DE THIONINE PAR L'EDTA.

1°/ Etablissement d'un actinomètre interne.

Le rendement quantique de la réaction de la thionine

avec l'EDTA a été mesuré dans les solutions du type a et b suivantes:

- solutions a : thionine $0,5.10^{-5}$ M, EDTA 4.10^{-4} M, force ionique fixée à 0,01 par addition de nitrate de potassium;
- solutions b : thionine $0,5.10^{-5}$ M, EDTA 5.10^{-4} M, en l'absence de nitrate de potassium.

Le pH des solutions a été ajusté à pH 6,6 par addition de soude, l'EDTA servant de tampon.

Les mesures du nombre de photons absorbés ont été effectuées à l'aide de la thermopile Schwarz.

Dans le Tableau VIII nous avons rassemblé les valeurs du rendement quantique, déterminées par la méthode de la tangente initiale à la courbe de cinétique. Les solutions ont été dégagées soit par le vide, soit par un courant d'azote U.

Solutions	Dégazage par le vide	Barbotage d'azote U
a	0,47 - 0,48 - 0,475	0,47 - 0,46 - 0,48
b	0,715 - 0,735 - 0,72	0,72 - 0,72 - 0,70

TABLEAU VIII

On remarque que la valeur du rendement quantique initial ne dépend pratiquement pas, aux erreurs d'expérience près, de la méthode employée pour éliminer l'oxygène dissous dans les solutions.

Nous avons étudié l'évolution du rendement quantique au cours de la réaction.

Sur les Figures 21, 21 bis et 21 ter, nous avons représenté l'enregistrement de la courbe de variation de l'intensité lumineuse transmise au cours de l'irradiation de solutions du type a. Les valeurs relatives des intensités sont portées sur l'axe des ordonnées situé à droite des figures; le temps d'irradiation est porté en abscisse. Nous avons aussi tracé la courbe de variation de la quantité $\ln (e^{2,3\ A}-1)$

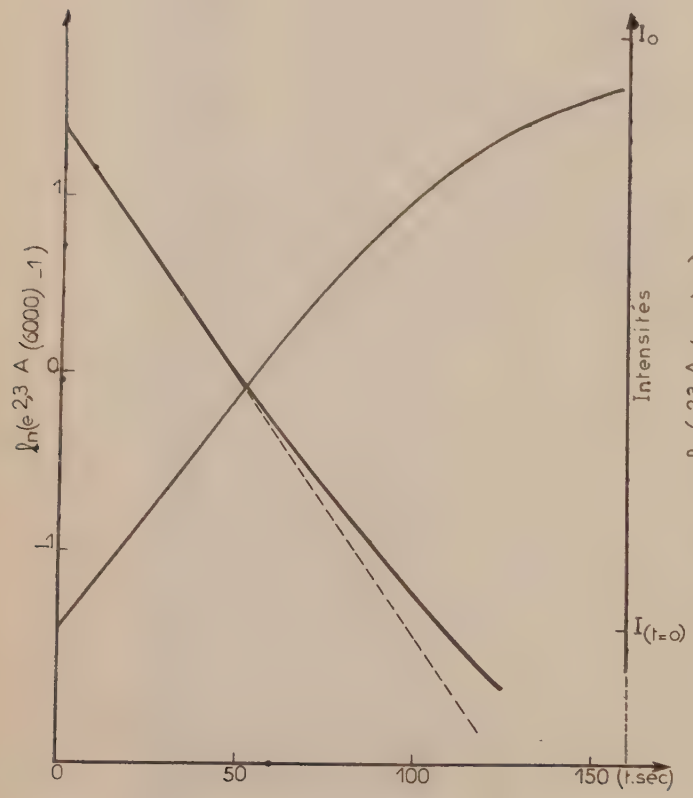


_FIG_21_

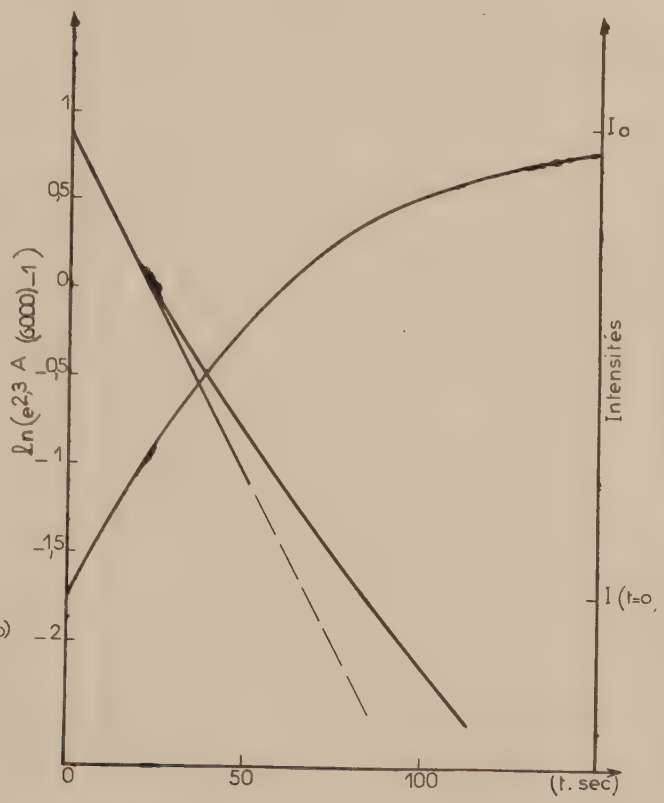


_FIG_21bis_

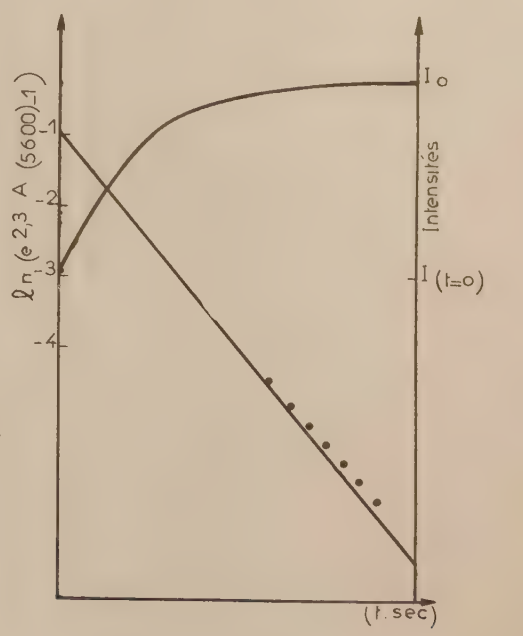


_FIG_21ter_

en fonction du temps; l'axe des ordonnées est représenté dans ce cas à gauche de chaque figure.

Les variations de l'intensité enregistrée à 6000 Å , au cours de l'irradiation d'une solution dégazée par le vide, sont représentées sur la figure 21. La variation de $\ln (e^{2,3\ A_{6000}}-1)$ est proportionnelle au temps pendant la transformation du quart environ des molécules de colorant. Les points s'écartent ensuite légèrement de la droite initiale.

Sur la figure 21 bis, nous avons porté les résultats de l'irradiation de la même solution, mais soumise à un barbotage d'azote U. L'expression $\ln(e^{2,3\ A}-1)$ en fonction du temps n'est linéaire que pendant un dixième environ du temps de réaction.

Nous avons pensé que la principale cause de l'écart à la linéarité est due à la proportion non négligeable de molécules de thionine associées. Au cours de la disparition du colorant, le degré d'association diminue et le coefficient d'extinction apparent tend vers la valeur limite du monomère seul. La loi de Beer-Lambert ne serait donc pas strictement applicable. Pour vérifier ce point, il suffisait d'enregistrer à la longueur d'onde du point isobestique (5600 A) la variation de l'intensité lumineuse au cours de l'irradiation; la variation correspondante de $\ln(e^{2,3\ A}-1)$ ne doit plus dépendre de celle de ε . C'est effectivement ce qu'on observe, comme on peut s'en rendre compte sur la figure 21 ter : une solution du type a dégazée par le vide a été irradiée et la courbe de cinétique a été enregistrée à 5600 Å . On voit que la linéarité de $\ln(e^{2,3\ A}-1)$ avec le temps est meilleure que dans les cas précédents. Vers la fin de la réaction, les points s'écartent cependant de la droite : ceci est vraisemblablement dû à la présence de traces d'oxygène, qui réagit avec la forme leuco du colorant. Ce phénomène est plus apparent quand la solution est dégazée par barbotage d'azote U.

En résumé, le dégazage par un courant d'azote U permet de mesurer les rendements quantiques initiaux avec une aussi bonne précision que dans le cas du dégazage par le vide. Cependant, si l'on veut analyser la courbe de cinétique tout au long de l'irradiation, il est préférable de recourir au dégazage par le vide, à condition d'enregistrer la variation de l'intensité lumineuse à la longueur d'onde correspondant au point isobestique du spectre d'absorption du colorant.

Des résultats précédents, on peut tirer une conclusion importante : *Le rendement quantique de photoréduction de la thionine ne varie pas au cours de la réaction.*

Dans tout ce qui suit, les valeurs du rendement quantique ont été mesurée à l'instant initial de l'irradiation. L'oxygène dissous dans les solutions a été éliminé par barbotage d'azote U, excepté pour quelques cas particuliers qui seront mentionnés. La concentration du colorant était toujours inférieure à 5.10^{-6} M, de façon à réduire le pourcentage des molécules de colorant associées entre elles.

2°/ Mesure de la variation du rendement quantique de photoréduction de la thionine en fonction de la concentration en EDTA.

La variation du rendement quantique de photoréduction de la thionine en fonction de la concentration en EDTA n'est pas linéaire. Nous nous sommes proposés d'étudier en détail ce phénomène, et, pour éliminer une influence éventuelle de la force ionique, nous avons choisi de la fixer en ajoutant du nitrate de potassium.

a/ Influence de la concentration en EDTA et de la force ionique, à 20°C.

Pour les valeurs suivantes de la force ionique μ : 0,005; 0,01; 0,02; 0,04; 0,08, nous avons mesuré les rendements quantiques Φ de photoréduction de la thionine, pour des concentrations en EDTA variant de 10^{-5} à 4.10^{-4} M. Les résultats de cette étude effectuée en pH 6,6, maximum de réactivité, sont représentés sur la figure 22. On voit que, à force ionique constante, Φ n'est pas proportionnel à la concentration en EDTA, et toutes choses étant égales par ailleurs, la valeur de Φ est d'autant plus faible que la valeur de la force ionique est élevée.

L'étude de l'influence de la force ionique a également été effectuée dans le cas des solutions dont le pH était fixé à 7, 8, 8,5 et 9. Dans le Tableau IX, nous avons rassemblé les résultats des mesures. La concentration en EDTA était égale à 5.10^{-4} M. Pour chacune des valeurs du pH, la variation du rendement quantique est donnée sous forme relative, en prenant comme unité la valeur obtenue

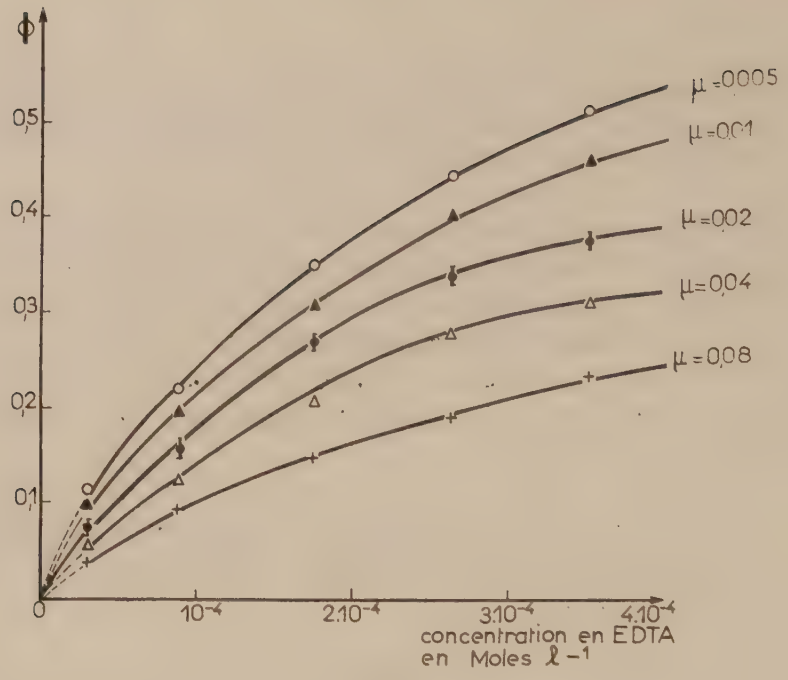

Φ
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
μ =0005
μ =001
μ =002
μ=0,04
μ =0,08
10⁻⁴
2.10⁻⁴
3.10⁻⁴
4.10⁻⁴
concentration en EDTA
en Moles ℓ⁻¹

_FIG_22_

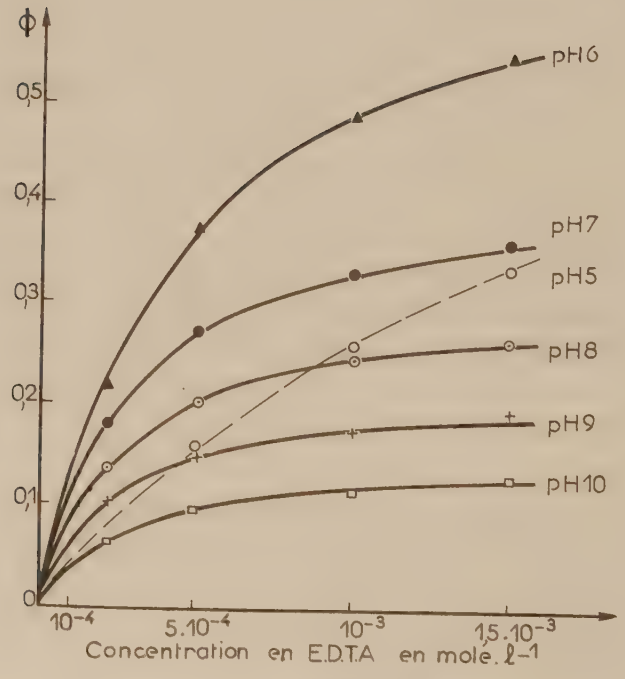

Φ
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
pH6
pH7
pH5
pH8
pH9
pH10
10⁻⁴
5.10⁻⁴
10⁻³
1,5.10⁻³
Concentration en E.D.T.A en mole. ℓ⁻¹

_FIG_23_

	Variation relative du rendement quantique			
μ	pH 7	pH 8	pH 85	pH 9
0,01	1	1	1	1
0,02	0,63	0,80	0,90	0,90
0,04	0,43	0,56	0,65	1
0,08	0,22	0,40	0,48	1

TABLEAU IX

lorsque la force ionique est fixée à 0,005. Les résultats montrent que la variation relative du rendement quantique en fonction de μ est de plus en plus faible au fur et à mesure que le pH augmente; vers pH 9, il semble que la force ionique n'ait aucune influence.

En fixant le pH successivement aux valeurs suivantes : 5, 6 7, 8, 9 10, à force ionique constante, égale à 0,02, nous avons étudié la variation de Φ en fonction de la concentration en EDTA. Les résultats sont représentés Figure 23. Les courbes ont la même allure que celle trouvée lord de l'étude effectuée au pH du maximum de réactivité. La précision est d'autant plus faible que le pH est élevé, le colorant s'adsorbant sur le verre en milieu basique au cours du dégazage. Dans ces conditions, l'énergie lumineuse absorbée au cours de l'irradiation peut varier d'une expérience à l'autre, et les mesures relatives ne sont en fait reproductibles d'une façon satisfaisante que jusque vers pH 9-10; les résultats obtenus pour des pH plus élevés ne sont pas exploitables.

b/ Influence de la température.

En utilisant la cellule représentée figure 17 a nous avons pu mesurer le rendement quantique de la réaction en faisant varier la température de 20°C à 60°C. La température était fixée à 1° près par un thermostat. Sur la Figure 24, nous avons représenté les résultats de cette étude, effectuée à pH 6,6, pour une valeur de la force ionique égale à 0,01. La concentration de l'EDTA était de 4.10^{-4}M . Φ passe par un maximum quand la température augmente; ce maximum se situe entre 30 et 40°C.

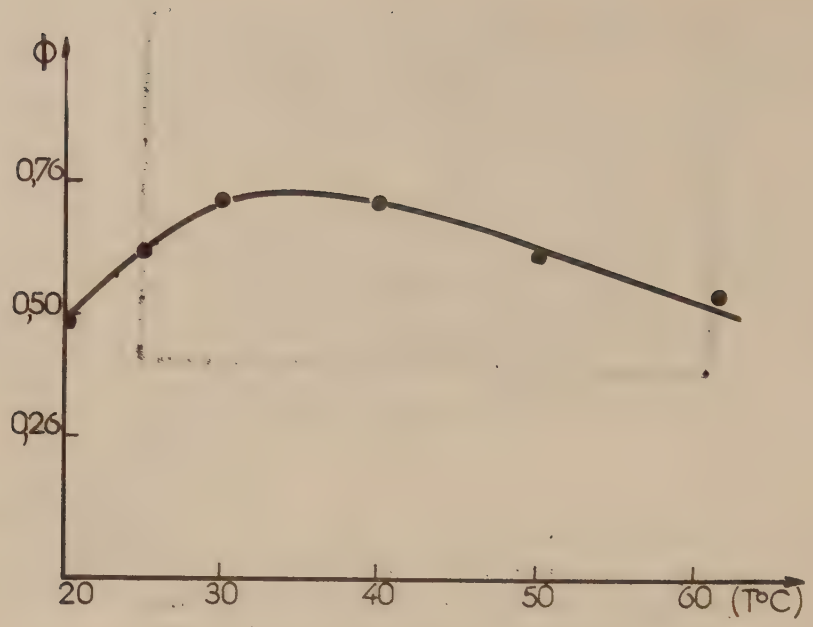


FIG 24

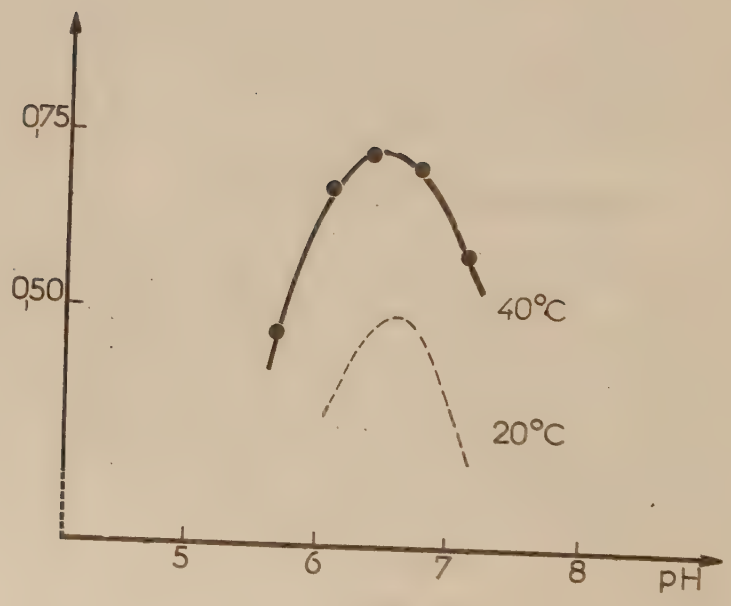


FIG 25

La courbe de variation de Φ en fonction du pH, au voisinage du maximum de réactivité, a été déterminée pour deux températures différentes : 20°C et 40°C. Les résultats sont représentés sur la Figure 25. Les concentrations en EDTA et la force ionique étaient les mêmes que celles décrites ci-dessus. La courbe obtenue à 40°C est très légèrement déplacée vers les pH acides par rapport à la courbe obtenue à 20°C.

c/ Etude de la variation du rendement quantique en présence de désactivateurs.

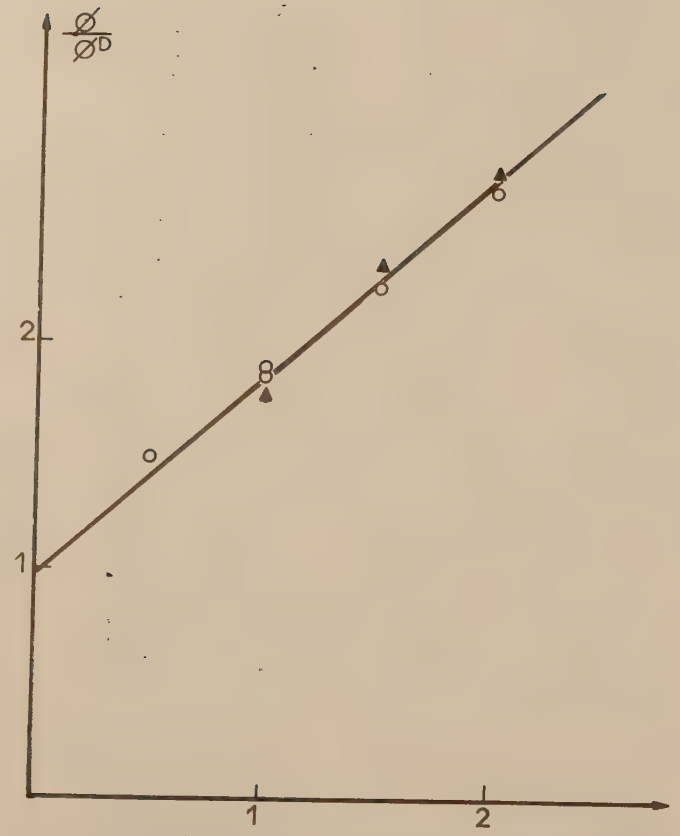
Nous avons constaté que l'addition d'un cation métallique formant un complexe stable avec l'EDTA inhibe la réaction. Lorsque la concentration du cation est suffisante pour complexer totalement l'EDTA, la réaction n'a plus lieu.

Nous avons étudié par ailleurs la désactivation de la réaction par des substances connues par leur action sur les états excités des molécules : les composés du type phénylène diamine, les substances paramagnétiques, les atomes lourds.

Désactivation par l'ortho et la paraphénylène diamine.

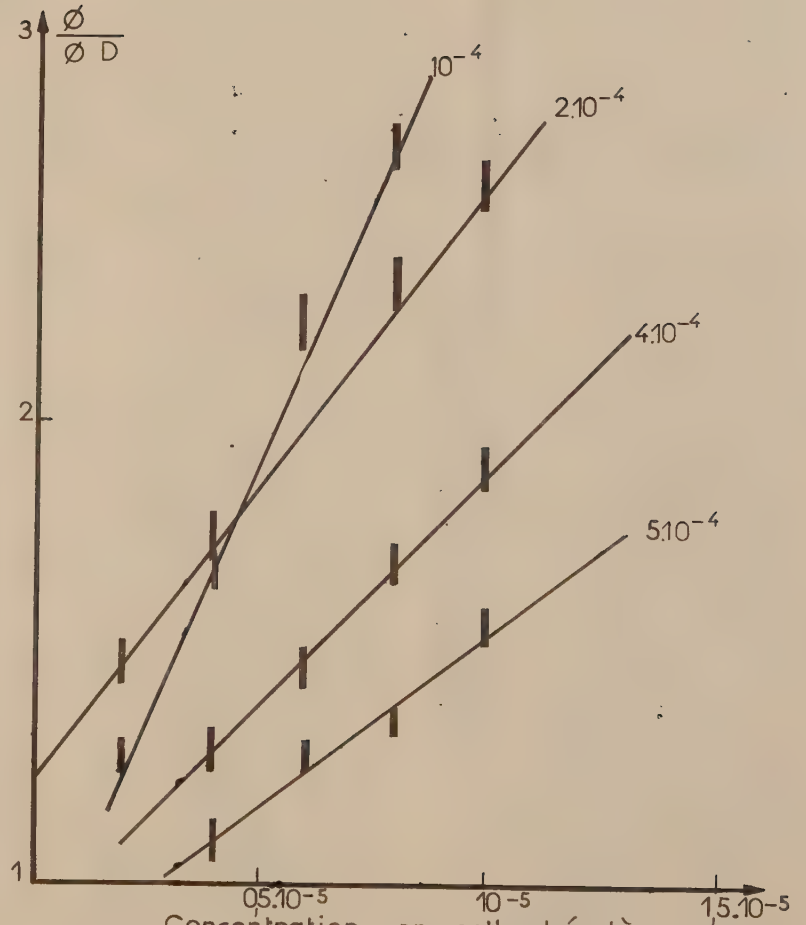
L'addition de ces composés, même en concentration inférieure à celle du colorant, diminue notablement le rendement quantique de la réaction. Nous avons, mesuré la valeur du rapport $\frac{\Phi}{\Phi_D}$, Φ et Φ_D étant respectivement les rendements quantiques de la réaction en l'absence et en présence de phénylène d'amine. La concentration de l'EDTA était égale à 4.10^{-4} M, celle du colorant à 10^{-5} M, le pH étant celui du maximum de réactivité. Nous avons tout d'abord comparé le pouvoir de désactivation de ces deux composés. Le dégazage des solutions était, dans ce cas, effectué par la méthode du vide. La variation du rapport $\frac{\Phi}{\Phi_D}$ en fonction de la concentration ortho et para en phénylène diamine est représentée figure 26. Les points relatifs à chacun des deux composés s'alignent sur la même droite.

Nous avons continué cette étude en utilisant l'orthophénylène diamine, ce composé étant plus stable que l'autre, et plus facile à purifier par recristallisation et sublimation. Nous avons vérifié que la valeur du rapport $\frac{\Phi}{\Phi_D}$ est la même lorsque l'oxygène est chassé de solutions par barbotage d'un gaz inerte, et cette méthode a été utilisée pour mesurer la variation de $\frac{\Phi}{\Phi_D}$ en fonction de la concentration ne orthophé-



Concentation en orthophénylène diamine (o) et en paraphénylène diamine (▲) en mole $\ell^{-1} \times 10^5$

FIG 26



Concentration en orthophénylène diamine en mole ℓ^{-1}

FIG 27

nylène diamine, pour plusieurs valeurs de la concentration en EDTA. Les résultats de cette étude sont représentés sur la figure 27.

Nous avons effectué cette étude pour des valeurs du pH différentes de celles du maximum de réactivité; l'allure du phénomène est la même quel que soit le pH. Vers pH 9, la reproductibilité des mesures est très mauvaise, sans doute à cause de l'instabilité du désactivateur.

- La désactivation par l'ion d'un atome lourd, l'iode, a aussi été étudiée. La Figure 28 (courbe b) représente la variation du rendement quantique de photoréduction de la thionine en présence de EDTA 4.10^{-4}M, à pH 6,6, en fonction de la concentration en I^-.

- Le choix d'une substance paramagnétique soluble dans l'eau permettant d'effectuer des mesures de variation de rendement quantique est limité. En effet, parmi les cations paramagnétiques, il faut éliminer ceux dont la complexation avec l'EDTA conduit à une molécule dont le moment magnétique est nul, et ceux qui absorbent dans le rouge.

Par ailleurs, la plupart des substances organiques paramagnétiques sont insolubles dans l'eau. Nous avons étudié la désactivation de la réaction par la molécule complexe EDTA-Mn^{II} qui doit être paramagnétique; en effet, d'après MARTELL et CALVIN -(62) quelle que soit la structure des complexes formés par Mn^{II}, planaires ou octaédraux, leur moment magnétique n'est jamais nul.

Sur la figure 28 (courbe c), nous avons représenté la variation du rendement quantique de la réaction, dans les mêmes conditions que celles décrites dans le cas de la désactivation par l'iode, en fonction de la concentration du complexe EDTA-Mn^{II}, le complexe était préparé au préalable et ajouté ensuite aux constituants de la solution, de façon à ne pas modifier la concentration de l'EDTA non complexée.

Nous avons vérifié, par des mesures de fluorescence, qu'aucune des substances phénylène diamine, iodure ou complexe EDTA-Mn^{II} ne désactive l'état excité singulet.

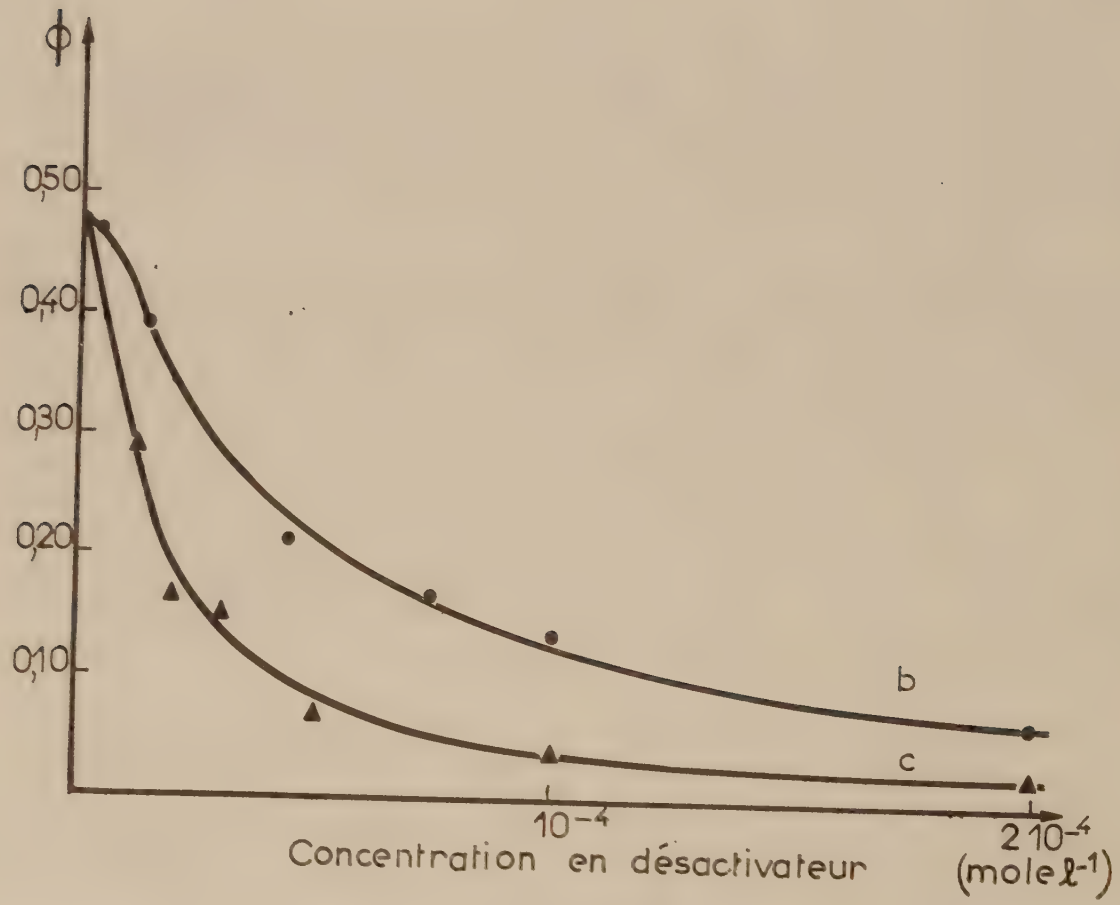

Φ
0,50
0,40
0,30
0,20
0,10
b
c
10⁻⁴
2 10⁻⁴
Concentration en désactivateur
(mole ℓ⁻¹)

FIG 28

III MESURE DU RENDEMENT QUANTIQUE DE PHOTOREDUCTION DE LA THIONINE PAR LE NTA.

Le NTA fait partie du groupe des composés amino-polycarboxyliques dont le pH de réactivité maximale avec la thionine est nettement plus basique que dans le cas de l'EDTA. Il nous a semblé intéressant, malgré les difficultés expérimentales qui apparaissent en milieu basique, d'étudier le comportement du NTA en présence de thionine excitée.

1°/ Influence de la concentration en NTA.

Le rendement quantique de photoréduction de la thionine par le NTA a été mesuré pour les valeurs suivantes du pH : 7 - 8 - 8,5 - 9. Au cours de cette étude, la force ionique était fixée à 0,01 par le nitrate de potassium. Les résultats sont représentés figure 29.

L'étude de l'influence de la force ionique a donné les mêmes résultats que dans le cas de l'EDTA; en particulier, à pH 9, les variations de force ionique ne modifient pas la valeur du rendement quantique mesuré.

2°/ Influence de la température.

Nous avons mesuré à pH 8,5 le rendement quantique de la réaction, aux températures suivantes : 25°C, 30°C, 40°C et 50°C.

Les solutions irradiées contenaient 5.10^{-3}M de NTA. Les résultats sont identiques à ceux obtenus dans le cas de l'EDTA au même pH.

3°/ Désactivation de la réaction.

Nous avons vérifié que, comme pour l'EDTA, les ions iodure, le complexe paramagnétique EDTA-Mn^{II} retardent la réaction. Il en est de même pour l'orthophénylène diamine. Le rendement quantique mesuré diminue quand la concentration du désactivateur augmente; la reproductibilité des mesures est beaucoup moins bonne que celle observée lors de l'étude de la désactivation de la réaction thionine-EDTA à pH 6,5, et nous n'avons pu observer que l'allure générale du phénomène.

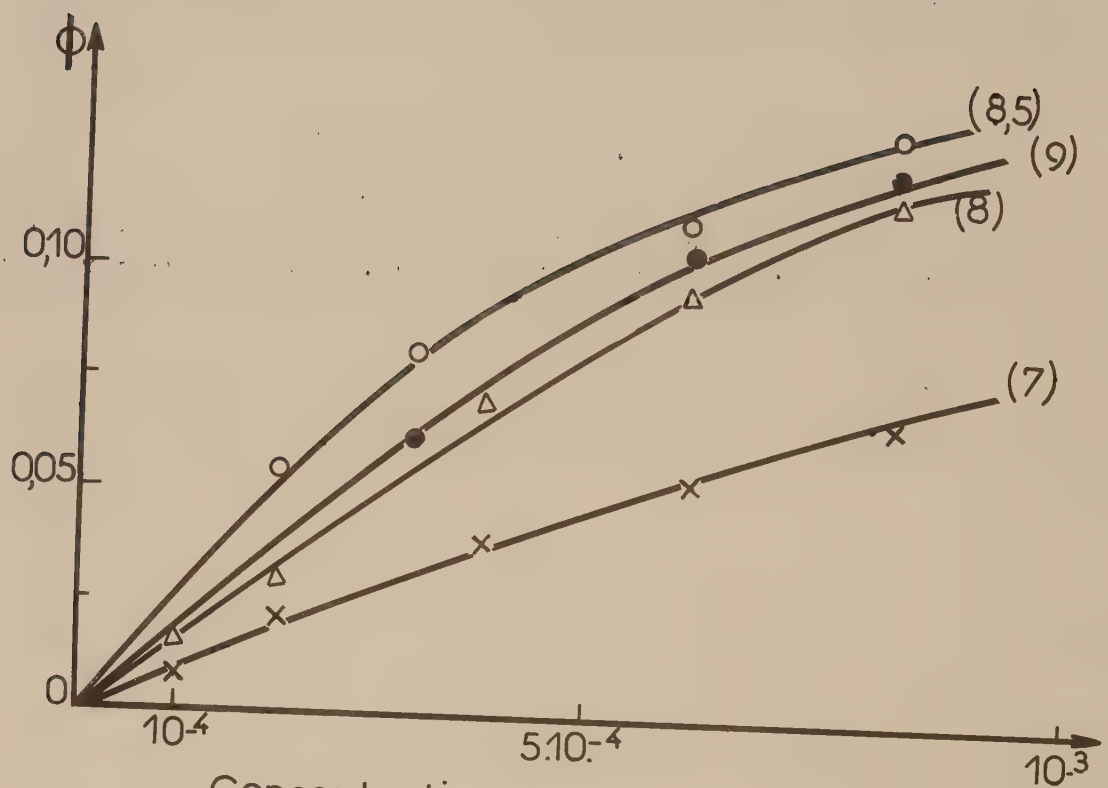


FIG 29

IV PHOTOREDUCTION DU BLEU DE METHYLENE PAR L'EDTA.

Les propriétés photochimiques du bleu de méthylène étant différentes de celles de la thionine, il était intéressant de les réexaminer et de compléter l'étude de OSTER et WOTHERSPOON à la lumière des résultats obtenus précédemment.

1°/ Influence de la concentration en EDTA, en fonction du pH.

En fixant la force ionique à la valeur $\mu = 0,01$, nous avons mesuré la variation de la vitesse relative de photoréduction du bleu de méthylène par l'EDTA à pH 9, 10 et 11. Nous n'avons pas mesuré le rendement quantique proprement dit, car le bleu de méthylène en s'adsorbant très rapidement sur les faces des cellules rend les mesures d'intensité lumineuse très imprécises. Dans le Tableau X nous avons rassemblé les résultats des mesures. L'unité de la vitesse relative V_r a été choisie de telle façon que les chiffres indiqués dans le tableau correspondent à l'ordre de grandeur du rendement quantique.

EDTA (moles ℓ^{-1})		10^{-5}	5.10^{-5}	10^{-4}	3.10^{-4}	4.10^{-4}
V_r	pH 9	0,003	0,010	0,025	0,030	0,038
	pH 10	0,010	0,070	0,130	0,150	0,165
	pH 11	0,030	0,160	0,250	0,290	0,320

TABLEAU X

L'examen du Tableau X montre qu'au fur et à mesure que le pH augmente, la valeur de V_r augmente, quelle que soit la concentration de l'EDTA. Les rendements quantiques limites sont des fonctions croissantes du pH.

2°/ Influence de la force ionique.

Alors que dans le cas de la thionine, la réactivité ne dépend pas de la force ionique à partir de pH 9, la réactivité du bleu de méthylène avec l'EDTA diminue quand la force ionique augmente, même pour des pH supérieurs à 9. Dans le Tableau XI, nous donnons le résultat de l'étude de la réactivité du bleu de méthylène avec l'EDTA en fonction de μ , à pH 11. V_r est choisie égale à l'unité dans le cas de μ = 0,01 pour chaque valeur de la concentration en EDTA.

EDTA	10^{-4}	2.10^{-4}	4.10^{-4}
μ = 0,01 (référence)	1	1	1
μ = 0,02	0,93	0,97	0,96
μ = 0,04	0,87	0,92	0,93
μ = 0,08	0,77	0,75	0,85

TABLEAU XI

On constate que la réactivité diminue très sensiblement quand on augmente μ .

V PRODUITS DE LA REACTION DE PHOTOREDUCTION DE LA THIONINE PAR L'EDTA.

1°/ Produit de photoréduction de la thionine.

Lorsque la réaction entre l'EDTA et la thionine est totale, la solution est incolore; à l'air, la solution se recolore rapidement. Pour vérifier que le colorant est réduit en sa forme leuco habituelle, nous avons enregistré les spectres d'absorption d'une solution contenant un mélange de thionine et d'EDTA, à pH 6,5 au cours de l'irradiation. Les courbes d'absorption sont représentées sur la figure 30. La courbe 1 représente l'absorption de la solution dans le proche ultraviolet avant irradiation : elle correspond à l'absorption de la thionine

sous sa forme colorée. La courbe 2 représente l'absorption de la solution après irradiation totale; elle a la même allure que la courbe d'absorption de la leuco-thionine obtenue par ailleurs en réduisant la thionine par l'étain stanneux. Les courbes 3 à 6 représentent respectivement le spectre d'absorption de la solution pour des degrés d'avancement croissants de la réaction. L'existence des points isobastiques permet d'affirmer que, au cours de la réaction, la thionine se trouve essentiellement sous sa forme colorée et sous sa forme réduite. Le temps nécessaire pour tracer les spectres d'absorption exclut la possibilité de mettre en évidence des espèces intermédiaires éventuelles de courte durée de vie, qui ne sont observables que par la spectroscopie par éclairs.

2°/ Produits d'oxydation de l'EDTA.

L'étude des propriétés photochimiques des thiazines a été faite à partir de solutions contenant au maximum $0,5 \times 10^{-5}$ mole de colorant par litre. A des concentrations aussi faibles, il est difficile d'identifier les produits d'oxydation de l'EDTA. Nous avons supposé que la nature des produits est la même lorsqu'on effectue la réaction dans des solutions plus concentrées, c'est-à-dire quand le colorant est très associé. Nous avons irradié des solutions contenant $0,8.10^{-4}$ M de thionine et 5.10^{-3} M de EDTA. Nous avons mis en évidence, au cours de l'irradiation, un dégagement de gaz carbonique. Nous avons dosé le gaz carbonique dégagé de la manière suivante : une solution contenant $0,8.10^{-4}$ M de thionine et 5.10^{-3} M d'EDTA à pH 6,5 était irradiée jusqu'à disparition de la thionine, pendant qu'un courant d'azote barbotant dans la solution éliminait l'oxygène qui aurait pu provoquer une réoxydation de la forme leuco. Après réaction totale, on acidifiait par une solution d'acide sulfurique dégazée; le courant d'azote entraînait le gaz carbonique dégagé dans une cellule colorimétrique contenant de la soude titrée, surmontée d'un serpentin analogue à celui représenté Figure 17 de façon à maintenir un contact prolongé entre les bulles gazeuses et la solution. On ajoutait de la phénolphtaléine et on dosait par une solution titrée d'acide sulfurique en observant au colorimètre le virage de l'indicateur, de façon à apprécier le début du virage. Nous avons pu ainsi mettre en évidence, avec une bonne précision, le dégagement d'une mole de CO_2 par mole de colorant réduit.

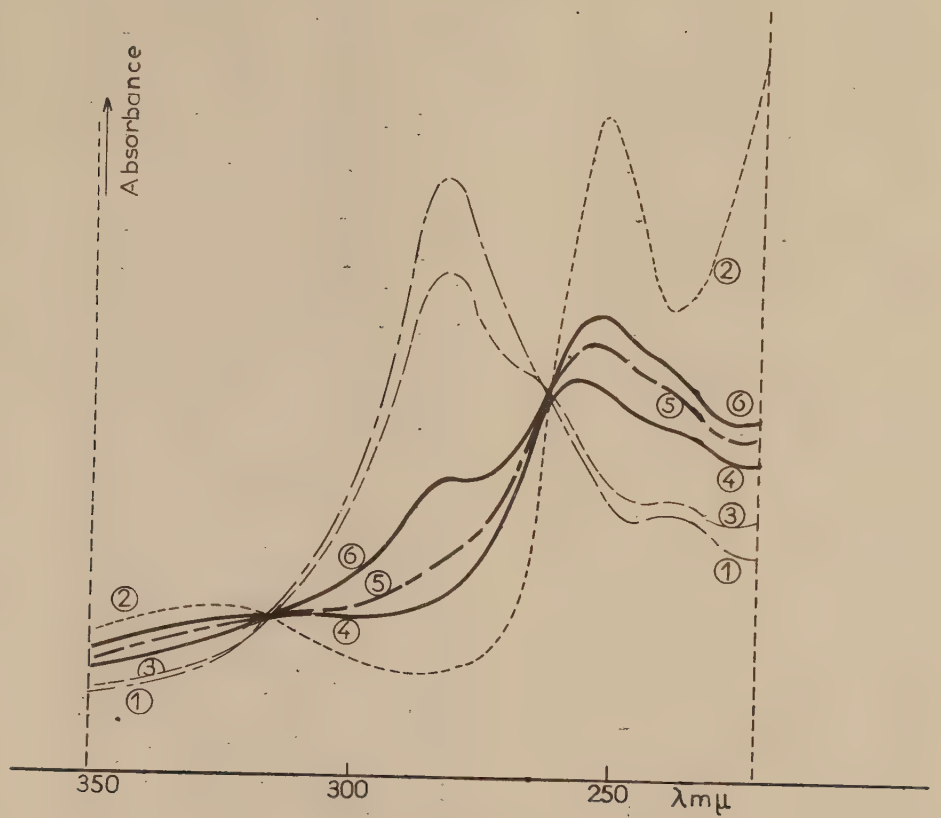

Absorbance
350
300
250
λmμ
①
②
③
④
⑤
⑥

_FIG_30_

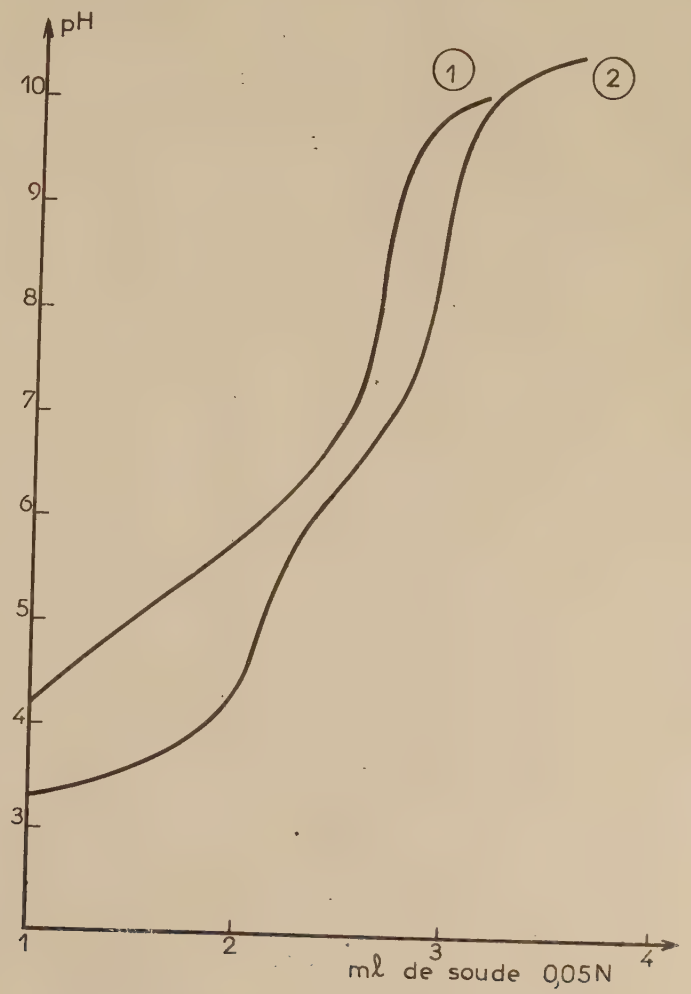

pH
10
9
8
7
6
5
4
3
1
2
3
4
mℓ de soude 0,05N
①
②

_FIG_31_

Dans une autre expérience, nous avons fait barboter le courant d'azote dans de l'eau pure et nous y avons mis en évidence du formol par son réactif spécifique, l'acide chromotropique.

Enfin, nous avons dosé par pH-métrie les solutions suivantes, par de la soude 0,052 N :

1- 50 cm^3 du mélange EDTA $0,8.10^{-3}$ M + thionine $0,8.10^{-3}$ M totalement irradié et acidifié.

2- 50 cm^3 de EDTA $0,8.10^{-3}$ M.

La comparaison des deux courbes de variation du pH au cours du dosage, représentées figure 31 permet de mettre en évidence la disparition d'un point d'inflexion après irradiation de la solution, ce qui confirme l'existence du processus de décarboxylation. Les deux acidités dosées sur la courbe 2 correspondent au troisième et quatrième ionisations de l'EDTA.

CHAPITRE IV

INTERPRETATION DES RESULTATS & DISCUSSION

I DETERMINATION DU MECANISME GLOBAL DE LA REACTION

La réaction de photoréduction des thiazines fait intervenir à la fois la molécule de colorant et la molécule d'acide aminopolycarboxylique. Nous avons en effet observé, outre la forme réduite bien connue du colorant, un dégagement quantitatif de gaz carbonique montrant que le complexon est le réducteur.

Le rendement quantique de photoréduction des colorants thiaziniques approche l'unité, même en solution diluée. Chaque photon absorbé a donc une grande probabilité de provoquer la réaction photochimique.

Pour expliquer ces résultats, on peut envisager deux possibilités :

- les molécules des composés réactifs sont associées en solution aqueuse;
- les molécules de colorant excitées ont une durée de vie suffisamment longue pour que la réaction puisse avoir lieu à la suite de chocs moléculaires entre le réducteur et le colorant excité.

1°/ Examinons tout d'abord l'hypothèse d'une association entre les thiazines et les acides aminopolycarboxyliques.

En solution, se trouvent des espèces chimiques chargées positivement dans le cas du colorant et présentant des charges négatives multiples dans le cas du réducteur. On se trouve dans un cas tout à

fait favorable à la formation d'associations moléculaires. Dans ces conditions, on pourrait expliquer facilement l'inhibition de la réaction en présence d'un cation métallique formant un chelate très stable avec l'EDTA : il se produirait un déplacement d'équilibre en faveur de la formation du chelate.

L'équilibre de formation d'un complexe dans le cas de la thionine et de l'EDTA peut être envisagée de la manière suivante :

$$H_{4-n}Y^{-n} + TH^{+} \rightleftharpoons TH_{5-n}Y^{-n+1}$$

en ne précisant pas la forme ionique de l'EDTA. L'absorption d'un photon serait alors très efficace car la réaction qui s'ensuit aurait lieu au sein du complexe.

Si l'on admet cette hypothèse, il faut que la constante d'équilibre de formation du complexe soit élevée puisque le rendement quantique est constant au cours du temps de réaction. Cela suppose en effet que la majeure partie du colorant est complexée, même aux faibles concentrations étudiées, et que le complexe absorbe les photons.

S'il existe un complexe, on doit pouvoir le mettre en évidence par d'autres méthodes que celles basées sur la mesure du rendement quantique. En particulier, puisqu'il s'agit d'une association faisant intervenir un colorant, on devrait pouvoir suivre sa formation par spectroscopie . Or, l'addition de EDTA à une solution de thionine ne modifie ni l'allure du spectre d'absorption, ni la valeur du coefficient d'extinction; de plus le rendement de fluorescence n'est pas modifié. Il faut donc supposer que s'il y a un complexe, il ne perturbe pas la conjugaison des électrons π de la molécule de colorant.

Examinons la possibilité d'une association qui mettrait en jeu l'orbitale 2 pπ non liante de l'atome d'azote contenu dans le cycle de la molécule du colorant.

Une telle association pourrait échapper à un examen spectroscopique. Dans un travail effectué au laboratoire en collaboration avec BONNEAU (63), nous avons tenté de mettre en évidence une association éventuelle entre la thionine et l'EDTA. Le coefficient de partage de la thionine ou du bleu de méthylène entre deux solvants n'est pas modifié sensiblement par l'addition de EDTA. Nous avons calculé que si la faible modification observée est due à la formation d'un complexe, sa constante d'équilibre est inférieure à 10. Même si l'on devait admettre cette valeur, elle est trop faible pour expliquer la réactivité

élevée observée. Nous devons donc rejeter l'hypothèse d'un mécanisme réactionnel faisant intervenir une association entre les réactifs.

2°/ Il nous reste à examiner la possibilité que la réaction s'effectue à la suite de chocs entre les molécules des réactifs. Dans ces conditions, même en supposant que chaque choc est efficace, la durée de vie de l'état singulet excité du colorant n'est pas suffisante pour rendre compte des rendements quantiques aussi proches de l'unité. En admettant que la constante de vitesse de la réaction élémentaire d'oxydo-réduction soit extrêmement élevée, contrôlée uniquement par la diffusion, on peut calculer d'après les équations établies dans la même partie de ce travail que le rendement quantique observé serait nettement inférieur à 0,1, même pour une concentration élevée en EDTA.

Il faut donc admettre que l'état excité réactif est un état triplet de longue durée de vie par rapport à celle de l'état singulet. Nous avons vu que la réaction est retardée par l'addition de substances paramagnétiques, par celle d'ions iodures et par celle de para et d'orthophénylène diamine. Ces différents critères nous permettent d'affirmer que l'état réactif du colorant est un état triplet (64) (65) (66) (67). Dans le cas de la thionine, la diminution du rendement quantique est très importante quand la force ionique augmente. Ce résultat est en faveur d'un processus bimoléculaire entre réactifs ioniques.

Le *mécanisme réactionnel par chocs entre un ion thionine à l'état triplet et un ion réducteur est donc le plus probable*

II NATURE DES ESPECES IONIQUES REACTIVES.

1°/ Espèce ionique réactive de la thionine.

A l'état excité triplet, les molécules de colorant peuvent s'ioniser. Appelons $^3TH^{+*}$ la forme acide de l'état excité triplet de la thionine, et écrivons l'équilibre d'ionisation :

$$^3TH^{+*} + H_2O \rightleftharpoons {}^3T^{*} + H_3O^+$$

Nous admettrons que la principale forme active de la thionine à l'état triplet est la forme $^3TH^{+*}$. En effet :

- la photoréduction se fait généralement en milieu acide, (réducteur Fe^{+2} ou allylthiourée) et jamais en milieu très basique.
- dans un verre de glucose on peut montrer que la forme TH^+ de la thionine peut être réduite lorsqu'on irradie le verre; par contre, la forme T, même fortement irradiée, ne réagit pas dans les mêmes conditions.

2°/ Espèces ioniques réactives de l'EDTA et du NTA.

Nous avons vu que les acides aminopolycarboxyliques existent en solution aqueuse sous plusieurs formes différemment protonées. Les fractions de chaque espèce, en fonction du pH, sont indiquées sur la figure 14 pour l'EDTA et sur la figure 15 pour le NTA.

Etant donné que la vitesse de photoréduction de la thionine est pratiquement nulle en milieu acide où existe $^3TH^{+*}$, on peut en déduire que les formes les plus protonées des acides, H_4Y et H_3Y^{-1} pour l'EDTA, H_3Z pour le NTA, ne sont pas réactives.

Représentons par C_o la concentration totale de l'EDTA mise en solution. Cette concentration est la somme des concentrations de chaque espèce ionique, ce qui peut s'écrire :

$$C_o = |H_4Y| + |H_3Y^{-1}| + |H_2Y^{-2}| + |HY^{-3}| + |Y^{-4}|$$

D'après les équilibres représentés page 40 on peut calculer la concentration de chacune des espèces ioniques en fonction de la concentration totale en EDTA, des différentes constantes d'équilibre et du pH. Ainsi, pour rendre compte de l'existence d'un pH de maximum de réactivité dans la réaction thionine-EDTA, on peut déjà supposer que les espèces ioniques réactives vers pH 6,5 peuvent être H_2Y^{-2} ou HY^{-3}, les autres espèces ayant une concentration extrêmement faible pour cette valeur du pH. On peut écrire :

$$|H_2Y^{-2}| \neq \frac{C_o}{\frac{|H^+|}{K_2} + 1 + \frac{K_3}{|H^+|}}$$

et $$|HY^{-3}| \neq \frac{C_o}{\frac{|H^+|}{K_3} + 1}$$

$^3TH^{+*}$ Un calcul analogue permet d'exprimer la concentration de en fonction de la concentration initiale C'_o du colorant.

La constante d'équilibre d'ionisation de l'état triplet réactif s'écrit :

$$K_t = \frac{|^3T^*| \; |H_3O^+|}{|^3TH^{+*}|}$$

La constante d'ionisation de toutes les thiazines étudiées, excepté le bleu de méthylène, étant voisine de 10^{-11} dans l'état fondamental, nous admettrons que tout le colorant se trouve sous sa forme acide TH^+ lorsque le pH de la solution est inférieur à 8. Nous pouvons raisonnablement supposer que la même fraction α du colorant est excitée dans tout le domaine de pH où seule la forme TH^+ existe. La concentration totale en colorant dans l'état triplet sera $\alpha C'_o$; après ionisation, on aura la relation :

$$\alpha C'_o = |^3TH^{+*}| + |^3T^*|$$

Or, on peut écrire : $$|^3T^*| = \frac{K_t}{|H^+|} \cdot |^3TH^{+*}|$$

Il vient : $$|^3TH^{+*}| = \frac{C'_o}{1 + \frac{K_t}{|H^+|}}$$

Admettons que la réaction élémentaire bimoléculaire qui conduira aux produits de la réaction est du premier ordre par rapport à chacune des espèces réactives; sa vitesse sera proportionnelle au produit :

$$|H_2Y^{-2}| \; |^3TH^{+*}| \neq \frac{\alpha C_o C'_o}{\left(\frac{|H^+|}{K_2} + 1 + \frac{K_3}{|H^+|}\right)\left(1 + \frac{K_t}{|H^+|}\right)} \qquad (1)$$

dans le cas où H_2Y^{-2} serait le réducteur, et au produit :

$$|H_3Y^{-1}|\ |{}^3TH^{+x}| = \frac{\alpha C_o C'_o}{(1+\frac{|H^+|}{K_3})(1+\frac{K_t}{|H^+|})} \qquad (II)$$

dans le cas où H_3Y^{-1} serait le réducteur, dans le cas de l'EDTA.

L'existence d'un maximum dans la courbe de variation de la vitesse en fonction du pH implique que la dérivée par rapport à $|H^+|$, de l'expression de la vitesse en fonction des concentrations doit s'annuler, pour une valeur du pH voisine de 6,6 dans le cas de l'EDTA. L'étude de la dérivée de l'expression (I), qui est une expression du troisième degré est assez complexe. Si on admet pour K_t la valeur trouvée par FISCHER (51), égale à 5.10^{-7}, on peut montrer cependant que la dérivée ne s'annule qu'en milieu très acide, ce qui serait en contradiction avec les résultats expérimentaux. L'espèce H_2Y^{-2} n'est donc pas réductrice.

Par contre, la dérivée de l'expression (II) s'annule quand l'égalité suivante est vérifiée :

$$K_3 K_t = |H^+|^2$$

ou encore

$$pK_3 + pK_t = 2\ pH$$

et dans ces conditions le produit $|H_3Y^{-1}|\,|{}^3TH^{+*}|$ prend sa valeur maximale dans le domaine des valeurs du pH que nous avons étudié. L'espèce ionique HY^{-3} est donc réactive.

Dans le cas du NTA, un calcul analogue peut être effectué. Si C_o est la concentration totale du complexon en solution, on a la relation suivante :

$$C_o = |H_3Z| + |H_2Z^{-1}| + |HZ^{-2}| + |Z^{-3}|$$

Un calcul semblable au précédent montre que seul le produit $|Z^{-3}|\ |{}^3TH^+|$ peut avoir une valeur maximale dans la zone de pH étudiée. On trouve encore, dans ces conditions, la relation :

$$pK_3 + pK_t = 2\ pH$$

La première espèce ionique réactive qui apparaît lorsqu'on augmente le pH de la solution est celle qui comporte au moins un atome d'azote non protonné. La photoréduction de la thionine ne serait donc possible que si l'acide amino-polycarboxylique dispose d'un doublet libre sur un atome d'azote et, de ce fait, de groupements carboxylates libres également.

Examinons le cas des autres acides amino-polycarboxyliques étudiés.

Le pH de réactivité maximale de CyDTA en présence de thionine est très voisin de celui de l'EDTA. Or, le pK_3 du CyDTA est égal à 6,12 (36), valeur très proche de celle du pK_3 de l'EDTA. La structure des ions de CyDTA n'est pas connue, mais nos résultats laissent supposer qu'elle est analogue à celle des ions de l'EDTA.

Les valeurs des constantes d'ionisation du DTPA et du DPTA ne sont pas connues. Le pH de leur réactivité maximale avec la thionine est voisin de celui du NTA. Si on admet que pour ces composés les groupements carboxyliques sont les plus facilement ionisables, on peut en déduire que la valeur de leur pK_3 est voisine de celle du NTA.

III DETERMINATION DE LA CONSTANTE D'IONISATION DE L'ETAT TRIPLET DES COLORANTS.

1°/ Thionine

D'après la relation établie au paragraphe précédent, on peut évaluer le pK de l'état excité triplet de la thionine. On trouve, en interprétant les résultats des mesures effectuées en présence de EDTA :

$$pK_t \# 7$$

En présence de NTA, le maximum de réactivité de la thionine se situe vers pH 8,5. On trouve :

$$pK_t \# 7,2$$

Ces valeurs, déterminées indépendamment l'une de l'autre sont concordantes et on retrouve l'ordre de grandeur du pK mesuré

par FISCHER.

2°/ Azurs.

Dans le cas des azurs, en présence de EDTA, nous avons vu que les valeurs du pH de réactivité maximale sont très voisines de celle de la thionine. Il est raisonnable d'admettre que la réactivité des azurs avec l'EDTA est due à un processus identique à celle de la thionine avec le même réducteur.

Dans ces conditions, on peut déduire les valeurs respectives des pK_t de chaque colorant. Ces valeurs sont rassemblées dans le Tableau XII où nous avons rappelé, à titre de comparaison, les valeurs des pK de l'état fondamental.

Colorant	*pK triplet*	*pK fondamental*
Thionine	7	11,0
Azur C	7	11,5
Azur A	7,4	11,8
Azur B	8,2	12,0

TABLEAU XII

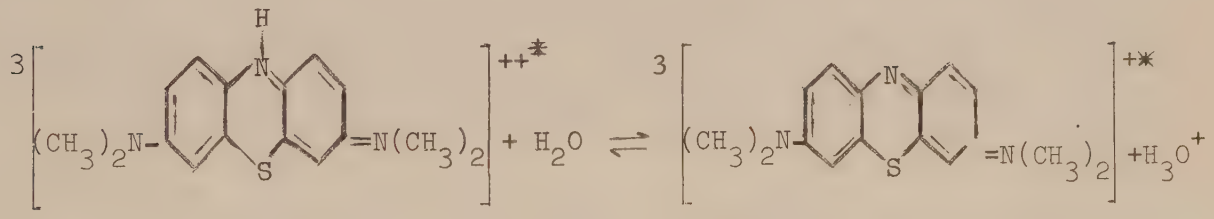
On remarque que les valeurs des pK sont nettement différentes entre l'état fondamental et l'état triplet.

Les valeurs du pK_t de la thionine et de l'Azur C sont égales; celles de l'Azur A et de l'Azur B varient dans le même sens que les valeurs du pK de leur état fondamental.

Rappelons que PORTER et JACKSON (68) ont déterminé par spectroscopie par éclairs le pK de quelques colorants à l'état triplet. Ils ont montré que celui-ci ne diffère guère du pK du colorant à l'état fondamental, alors que le pK de l'état excité singulet en est très éloigné. Les résultats trouvés ci-dessus semblent faire exception à la règle établie par PORTER et JACKSON sur un petit nombre de colorants.

IV CAS PARTICULIER DE LA REACTIVITE DU BLEU DE METHYLENE.

La vitesse relative de photoréduction du bleu de méthylène en présence de tous les composés réducteurs étudiés croît constamment avec le pH, excepté dans le cas du CyDTA. Or, KOIZUMI et ses collaborateurs (57) ont mesuré la valeur du pK_t du bleu de méthylène, et trouvent 6,7, valeur très proche de celle de la thionine. Il est donc surprenant de constater que le bleu de méthylène réagit de manière si différente de celle de la thionine et des autres thiazines. Le bleu de méthylène diffère cependant des autres colorants par le fait qu'à l'état fondamental, entre pH 2 et pH 11, il ne possède aucun atome d'hydrogène ionisable, et qu'on ne peut mesurer son pK. Le pK_t égal à 6,7 ne peut se rapporter, dans la molécule de bleu de méthylène, qu'à l'ionisation de l'atome d'azote du cycle et, par suite, l'équilibre d'ionisation doit être le suivant, à l'état triplet :



On peut écrire plus simplement :

$$H_2O + {}^3BMH^{++*} \rightarrow {}^3BM^{+*} + H_3O^+$$

A l'état fondamental, une telle protonation de la molécule n'a lieu qu'en milieu très acide. Si l'on admet l'existence de cette protonation en milieu neutre, il faut supposer que l'excitation de la molécule à l'état triplet modifie énormément la basicité de l'atome d'azote du cycle. Rappelons que le pK_a de l'acridine, où l'atome d'azote du cycle est protoné, est de l'ordre de 6.

Il n'est actuellement pas possible de distinguer, par des mesures de fluorescence et de phosphorescence, les états triplets $n \rightarrow \Pi^*$

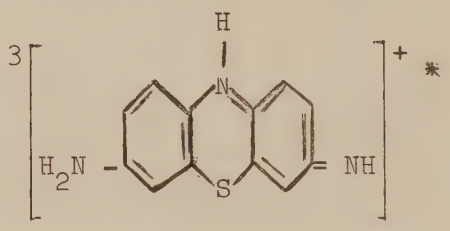
ou $\Pi \rightarrow \Pi^*$ de molécules de ce type, car leur spectre d'émission n'est pas structuré (69).

D'après nos résultats, le CyDTA réagirait surtout avec l'espèce $^3BMH^{++*}$; les autres composés réagissant aussi avec $^3BM^{+*}$.

V NATURE DE L'ETAT EXCITE TRIPLET DE LA THIONINE.

Si l'on admet que le pK de l'état triplet mesuré dans le cas du bleu de méthylène correspond à l'ionisation d'un hydrogène fixé sur l'atome d'azote du cycle, il est vraisemblable que le pK_t de la thionine, dont la valeur est très proche de celle du bleu de méthylène, se rapporte à une ionisation identique. On pourrait alors expliquer pourquoi le pK de l'état fondamental, mesuré en spectroscopie par l'étude de l'absorption due à une transition $\Pi \rightarrow \Pi^*$, est très différent de celui de l'état excité. Il ne s'agit pas de la même réaction d'ionisation.

On pourrait avoir, pour la thionine, une formule analogue à celle du bleu de méthylène à l'état excité triplet, ou, plus vraisemblablement, la structure suivante, qui correspond à un échange de



proton consécutif à l'excitation singulet-triplet. Ce processus serait alors nécessaire pour que la molécule soit réactive; la structure de la molécule ne serait pas la même à l'état fondamental et à l'état excité triplet. La plus grande réactivité de l'état triplet serait due non seulement à l'énergie absorbée, mais aussi à une structure peut-être plus favorable pour réagir.

VI INFLUENCE DE LA TEMPERATURE.

Nous avons vu que la température a une influence inhabituelle sur la vitesse de la réaction photochimique : jusque vers 40°C le rendement quantique augmente très sensiblement, puis diminue au-dessus de 40°C.

L'augmentation observée n'est pas due à la chaleur d'activation, l'énergie apportée par un photon étant nettement supérieure à l'énergie thermique définie dans une répartition de Maxwell-Boltzmann.

On peut prévoir, par le calcul, la variation de rendement quantique observée entre 20°C et 40°C.

Admettons que lorsqu'on élève la température, les équilibres d'ionisation de l'EDTA soient beaucoup plus déplacés que l'équilibre d'ionisation de l'état triplet de la thionine. Cette hypothèse est raisonnable puisque l'enthalpie moyenne d'ionisation de la forme ionique H_2Y^{-2} que nous avons déterminée est relativement élevée.

D'après l'expression de la vitesse de la réaction élémentaire de photoréduction, on a :

$$v = k \left[{}^3TH^{+*}\right] . \left[HY^{-3}\right]$$

On peut évaluer à 20°C la variation de la vitesse de photoréduction en fonction du pH, d'après le calcul des concentrations respectives des espèces ioniques réactives, pour chaque valeur du pH. Cette variation est représentée sur la figure 32 (courbe a), au voisinage de pH 6,6. Les unités de l'axe des ordonnées sont choisies arbitrairement. Le même calcul peut être effectué d'après la valeur de la concentration de l'espèce HY^{-3} à 40°C, en se servant de celle du pK_3 mesurée à cette température. On obtient les résultats représentés sur la figure 32 par la courbe b.
La concordance avec les résultats expérimentaux est bonne, ainsi qu'en témoigne la figure 25.

La diminution du rendement quantique observée à des températures supérieures à 40°C est vraisemblablement due à une désactivation de l'état triplet. L'énergie thermique contribuerait à favoriser le passage intersystème du niveau triplet au premier niveau excité singulet du colorant. Par ailleurs, la vitesse de désactivation de l'état

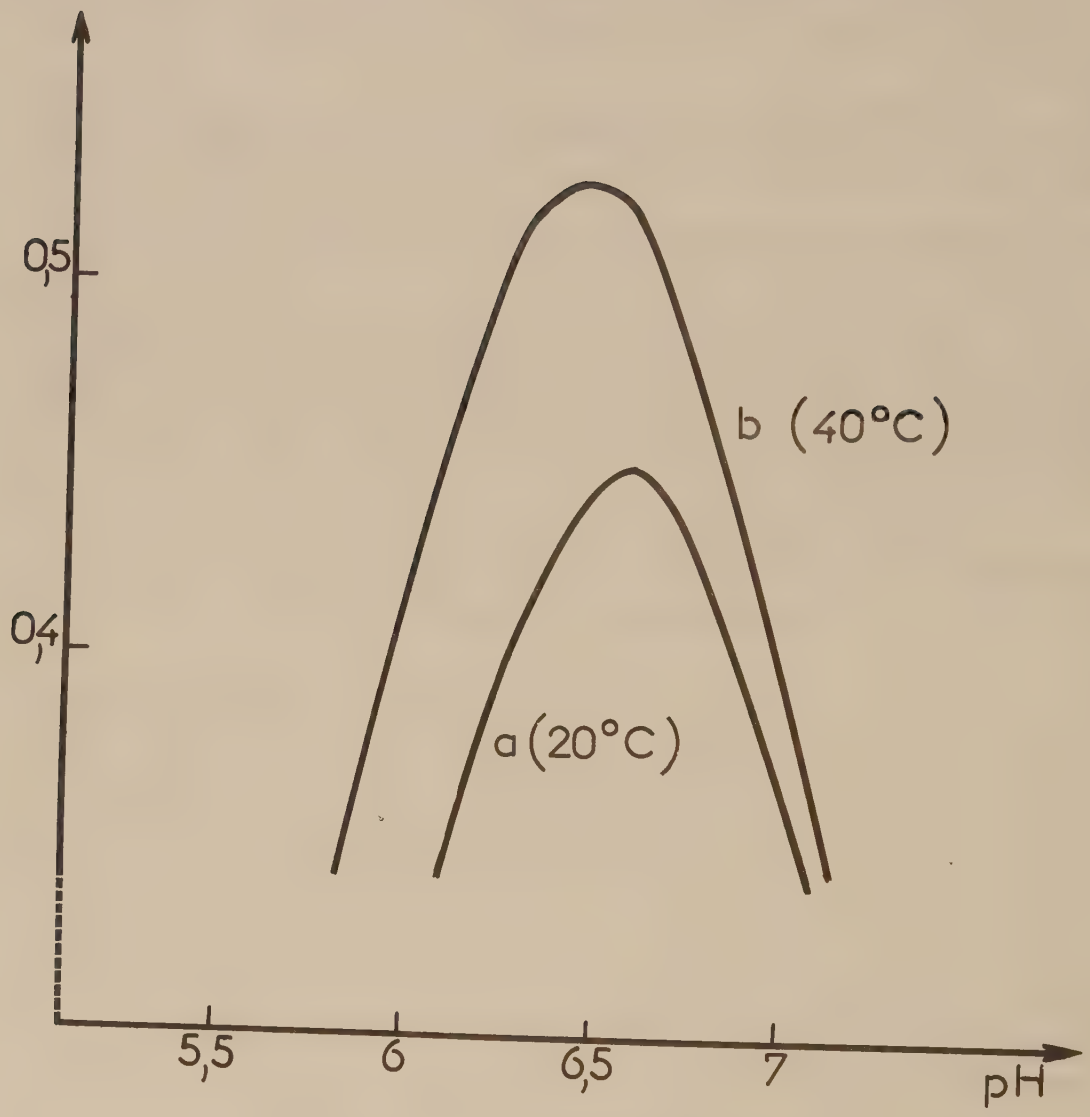


FIG 32

excité est en compétition avec celle de la formation de son équilibre d'ionisation. WELLER (70) a montré que la variation de la constante apparente d'équilibre d'ionisation du β-naphtol en fonction de la température passe par un maximum situé à 44°C. JACKSON (71) a montré que ce phénomène existe dans le cas des états excités triplets, mais l'analyse cinétique est extrêmement complexe du fait que l'excitation dans un niveau triplet se fait à partir du niveau singulet.

VII CINETIQUE DE LA PHOTOREDUCTION DE LA THIONINE

A/ *PHOTOREDUCTION DE LA THIONINE PAR L'EDTA*

1°/ Réactions élémentaires

Pour établir la série des réactions élémentaires de l'acte primaire photochimique, nous nous appuierons sur les deux résultats suivants, établis précédemment :

- l'état excité réactif du colorant est un état triplet,
- la réaction élémentaire de réduction du colorant est bimoléculaire.

Nous prendons l'exemple de la thionine. La formation de l'état triplet $^3TH^{+*}$ s'effectue dans les conditions définies dans la première partie de ce travail.

0 -	TH^+	$\rightarrow$ $^1TH^{+*}$	I_a	N-photons ℓ^{-1} sec^{-1}
1 -	$^1TH^{+*}$	$\rightarrow$ TH^+ + Q cal	k_1	
2 -	$^1TH^{+*}$	$\rightarrow$ TH^+ + $h\nu_f$	k_3	
3 -	$^1TH^{+*}$	$\rightarrow$ $^3TH^{+*}$	k_3	

Les constantes k sont les constantes de vitesse des réactions. Nous admettons qu'aucun processus bimoléculaire n'est en compétition avec la formation de l'état triplet. En effet, nous nous sommes placé dans des conditions expérimentales telles que la concentration

en dimère du colorant est négligeable. De plus, on peut montrer que dans le domaine des concentrations inférieures à 10^{-5}M, les processus bimoléculaires de désactivation de la molécule $^3TH^{+*}$ envisagés par FISCHER lors de l'étude de la photoréduction de la thionine par l'allythiourée, et par RABINOVITCH, dans celle effectuée en présence de fer ferreux, ont une vitesse négligeable devant celle de la formation $^3TH^{+*}$, et devant celles de sa désactivation selon les réactions 1 et 2. Enfin, rappelons que l'EDTA ne désactive pas l'émission de fluorescence de la thionine.

L'état triplet peut se désactiver sans réagir, par passage intersystème, selon la réaction :

$$4 - \quad {}^3TH^{+*} \rightarrow TH^+ \qquad k_4$$

Par définition, on a $\frac{1}{\tau} = k_4$, τ étant la durée de vie observée. La molécule $^3TH^{+*}$ peut aussi réagir avec l'espèce ionique réactive de l'EDTA.

$$5 - \quad {}^3TH^{+*} + HY^{-3} \rightarrow \text{produits} \qquad k_5$$

Dans le cas de l'EDTA, Y^{-4} peut aussi être le réducteur.

Nous devons tenir compte de l'équilibre d'ionisation de l'état excité triplet, puisque, comme nous l'avons vu, il joue un rôle important dans l'interprétation de l'allure des courbes de vitesse de photoréduction en fonction du pH. Nous supposerons que la vitesse de formation de cet équilibre est très grande devant celle de désactivation de $^3TH^{+*}$. Cette hypothèse a été vérifiée dans le cas d'autres composés (29). D'après les résultats des calculs exposés dans la première partie, le rendement quantique de formation de l'état triplet s'écrit :

$$\rho = \frac{k_3}{k_1 + k_2 + k_3} \cdot \frac{1}{1 + \frac{k_t}{|H^+|}} = \rho_o \cdot \frac{1}{1 + \frac{k_t}{|H^+|}}$$

ρ_o est le rendement quantique de formation de l'état triplet, avant ionisation, et la quantité $\frac{1}{1 + \frac{k_t}{|H^+|}}$ représente la fraction du colorant dans l'état excité triplet sous sa forme acide.

En l'absence de désactivateur, le rendement quantique de photoréduction de la thionine a pour expression :

$$\Phi = \frac{\rho k_5 \, |HY^{-3}|}{k_4 + k_5 \, |HY^{-3}|}$$

ce qui peut se mettre sous la forme :

$$\frac{1}{\Phi} = \frac{1}{\rho}\left(1 + \frac{k_4}{k_5}\,\frac{1}{|HY^{-3}|}\right)$$

2°/ Interprétation des mesures de rendement quantique à pH 6,6.

Sur la figure 33 nous avons représenté la variation de $\frac{1}{\Phi}$ en fonction de l'inverse de la concentration en HY^{-3}, à partir des mesures de rendement quantique effectuées à pH 6,6 en fonction de la force ionique. $|HY^{-3}|$ est calculé d'après les fractions des différentes espèces ioniques représentées figure 14. La variation de $\frac{1}{\Phi}$ est linéaire en fonction de l'inverse de la concentration en HY^{-3}. Si on suppose que $|HY^{-3}|$ peut croître indéfiniment, on peut définir le rendement quantique limite Φ_L, dont l'inverse est donné par l'ordonnée à l'origine des droites de la figure 33. On a :

$$\frac{1}{\Phi_L} = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho^\circ}\left(1 + \frac{K_t}{|H^+|}\right)$$

Dans le Tableau XIII nous avons représenté dans la deuxième ligne les valeurs de ρ déterminées pour chaque série de mesures effectuées en fonction de la force ionique; dans la troisième ligne nous avons indiqué celles des pentes des droites correspondantes, et dans la dernière ligne, nous avons donné les valeurs de k_5 calculées en supposant que $k_4 = 10^{-5}$ sec^{-1}, valeur trouvée au cours de l'étude effectuée en spectroscopie par éclair décrite dans la deuxième Partie. (voir tableau XIII page suivante).

On constate que les valeurs de ρ d'une part, de k_5 d'autre part, dépendent nettement de μ.

— Dans le cas du rendement quantique de formation du triplet, on peut expliquer la variation observée par l'influence de la force ionique sur la valeur de la constante d'équilibre d'ionisation de l'état triplet réactif.

μ	0,005	0,010	0,020	0,040	0,080
ρ	0,79	0,72	0,63	0,54	0,43
$\frac{1}{\rho}\ \frac{k_4}{k_5}$	$2,0.10^{-4}$	$2,30.10^{-4}$	$2,90.10^{-4}$	$3,87.10^{-4}$	$5,30.10^{-4}$
k_5 $l.mole^{-1}sec^{-1}$	$0,63.10^{9}$	$0,60.10^{9}$	$0,55.10^{9}$	$0,48.10^{9}$	$0,43.10^{9}$

TABLEAU XIII

D'après nos résultats, ρ diminue de moitié environ quand μ augmente de 0,005 à 0,08. A titre de comparaison considérons le cas bien connu de l'EDTA. On sait que la valeur de sa constante d'ionisation K_4 passe de 10^{-11} environ pour une force ionique nulle à 5.10^{-11} quand $\mu = 0,1$ (36). On conçoit que dans le cas du colorant à l'état excité triplet, une variation analogue de K_t puisse entraîner une diminution importante de la valeur de ρ, au voisinage de pH 6,6 : K_t étant égal à 10^{-7}, le rapport $\frac{K_t}{|H^+|}$ est de l'ordre de grandeur de l'unité.

Pour la plus faible valeur de μ utilisée, on trouve par extrapolation $\frac{1}{\Phi_L} = 1,27$.

On a donc : $$\frac{1}{\rho^o}\left(1 + \frac{K_t}{|H^+|}\right) = 1,27$$

A pH 6,6 le rapport $\frac{K_t}{|H^+|}$ est voisin de 0,25. ρ^o est donc très voisin de l'unité : *pour la thionine, la plupart des molécules excitées dans l'état singulet se transforment par le processus du passage intersystème en molécules excitées dans l'état triplet. Ceci est confirmé par la valeur du rendement de fluorescence qui est inférieur à 3 %.*

— L'application de la théorie des interactions ioniques dans les électrolytes à l'étude de la constante de vitesse des réactions entre deux ions conduit à la conclusion suivante : le logarithme de la constante de vitesse k est proportionnel à la racine carrée de la

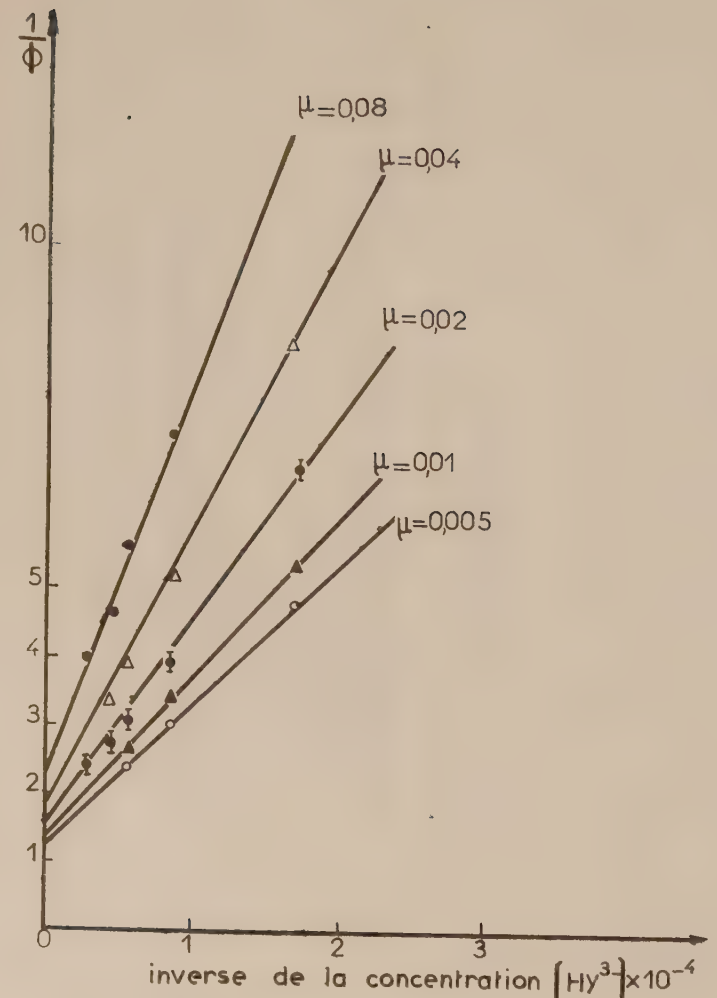

1/Φ
μ=0,08
μ=0,04
μ=0,02
μ=0,01
μ=0,005
10
5
4
3
2
1
0
1
2
3
inverse de la concentration [Hy3-]x10-4

_FIG_33_

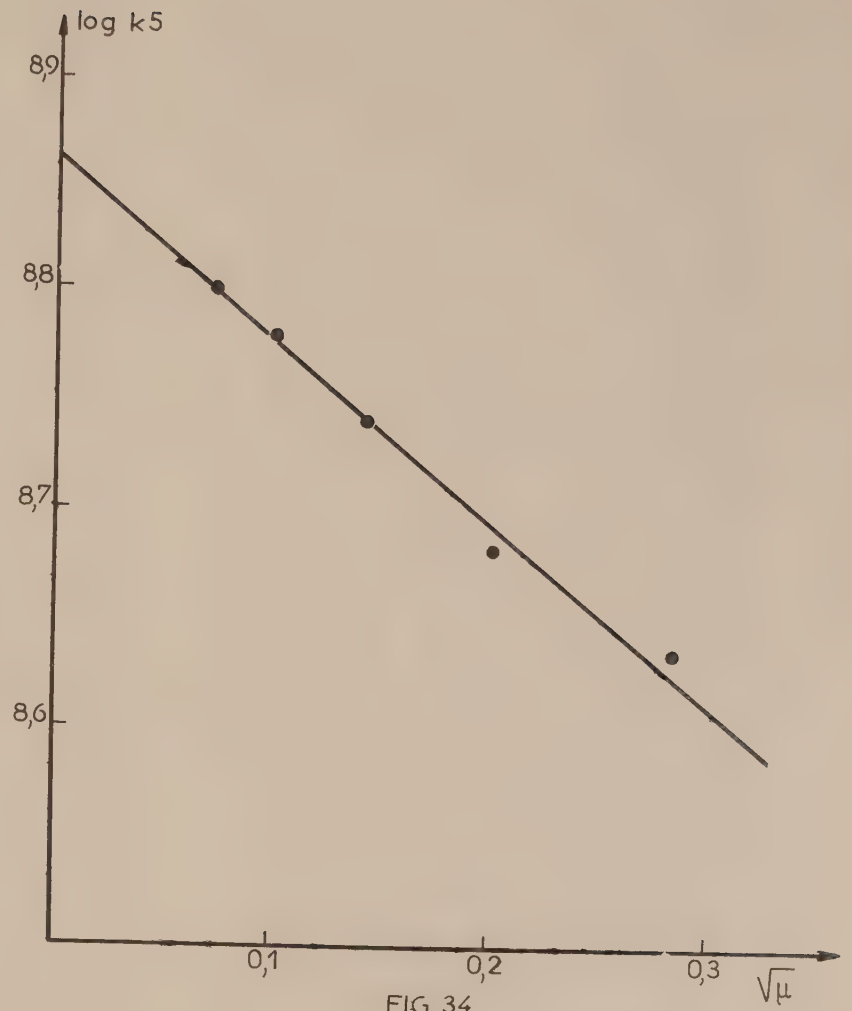

log k5
8,9
8,8
8,7
8,6
0,1
0,2
0,3
√μ

_FIG_34_

force ionique (72). Dans le cas des réactions entre ions de même signe, la pente de la droite représentant la variation de log k en fonction de $\sqrt{\mu}$ est positive; une augmentation de la force ionique accélère la réaction. Si, au contraire, les ions réagissant ont des charges de signe opposé, la pente de la droite est négative; une augmentation de la force ionique retarde la réaction. Enfin, la vitesse de la réaction entre un ion et une molécule ne dépend pas de la valeur de la force ionique du milieu. La pente des droites ne peut renseigner sur la valeur réelle des charges des ions que dans quelques cas très favorables (73).

Sur la Figure 34, nous avons représenté les variations de log k_5 en fonction de $\sqrt{\mu}$. On constate que les points s'alignent approximativement sur une droite. Par extrapolation linéaire, on peut calculer la valeur de k_5 qu'on obtiendrait pour une force ionique nulle. On trouve :

$$k_5 \ (\mu \rightarrow 0) = 0{,}73.10^9 \ \text{l.mole}^{-1} \ \text{sec}^{-1}$$

En résumé, la force ionique influe sur les constantes d'ionisation des acides $^3TH^{+*}$ et H_3Y^{-1}, sur la valeur de la constante bimoléculaire de la réaction 5. Ceci explique les résultats obtenus par de nombreux auteurs au cours de la mesure de la variation du rendement quantique en fonction de la concentration du réducteur : la variation de $\frac{1}{\Phi}$ n'est proportionnelle à celle de $\left|\frac{1}{EDTA}\right|$ que si la concentration en EDTA est suffisamment faible pour que la force ionique soit négligeable. La valeur de Φ_L déterminée alors par extrapolation est supérieure à celle de Φ_L déterminée approximativement par l'expérience.

3°/ Désactivation de la réaction.

Deux types de désactivation peuvent être observés :

a- désactivation de l'état excité réactif du colorant;
b- inhibition de la réactivité de l'acide amino-polycarboxylique.

a/ Désactivation de l'état triplet réactif par les composés du type phénylène diamine.

Nous avons vu dans la première partie de ce travail, que les processus de désactivation bimoléculaires de l'état excité

peuvent être mis en évidence par une variation linéaire de $\frac{\Phi}{\Phi_D}$ en fonction de la concentration en désactivateur, Φ_D le rendement quantique de la réaction en présence du désactivateur D. On peut écrire la réaction de désactivation de $^3TH^{+*}$ de la manière suivante, sans faire d'hypothèses sur la nature du transfert d'énergie :

$$6- \qquad {}^3TH^{+*} + D \rightarrow TH^+ + ? \qquad k_6$$

Une première conclusion peut être tirée des résultats représentés figure 26 : la pente des droites représentant la variation de $\frac{\Phi}{\Phi_D}$ étant la même en présence d'ortho ou de para phénylène diamine, la nature du composé n'influe pas sur la valeur de la constante de vitesse k_6. La réaction est donc vraisemblablement contrôlée uniquement par la diffusion. De nombreux auteurs ont choisi, pour déterminer la durée de vie de l'état triplet réactif, la valeur de k_6 donnée par la théorie de Debye-Schmolukowski : en solution aqueuse, à 25°C, k_6 est voisin de 7.10^9 l. mole^{-1} sec^{-1}.

Nous allons montrer que k_6 est supérieur à cette valeur, ce qui permet d'expliquer pourquoi la durée de vie de l'état excité triplet de la thionine a longtemps été surestimée.

D'après le calcul développé dans la première partie, la pente p des droites de la figure 26 est donnée par la relation :

$$p = \frac{k_6}{k_4 + k_5 \, |HY^{-3}|}$$

Sur la figure 35 nous avons représenté la variation de $\frac{1}{p}$ en fonction de la concentration en EDTA. On a la relation :

$$\frac{1}{p} = \frac{k_4}{k_6} + \frac{k_5}{k_6} \, |HY^{-3}|$$

On trouve, sachant qu'à pH 6,6 $\frac{|HY^{-3}|}{EDTA} \# 0,7$, les valeurs suivantes :

$$\frac{k_4}{k_6} \# 3.10^{-6} \qquad \text{et} \qquad \frac{k_5}{k_6} \# 3,3$$

Ce qui donne, en prenant $k_4 = 10^5$ sec.$^{-1}$:

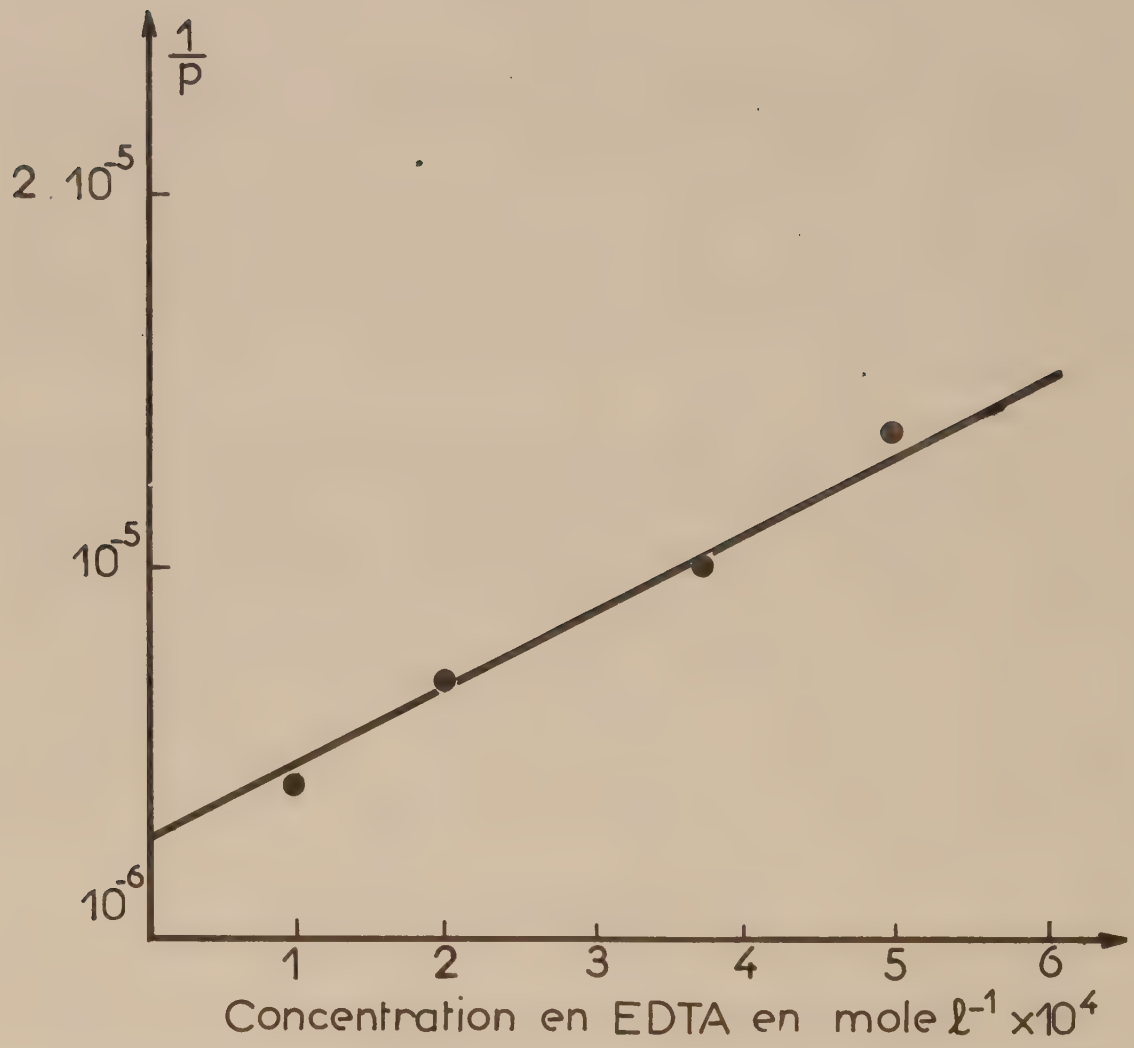


_FIG_35_

$$k_6 = 3,3.10^{10} \text{ l.mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

$$k_5 = 1,1.10^{9} \text{ l.mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

k_6 est donc environ quatre fois supérieur à la valeur donnée par la formule de Debye-Schmolukowski. Récemment, des résultats analogues ont été donnés par MULLIN et ses Collaborateurs (74) lors de l'étude de la désactivation de la luminescence de plusieurs composés en solution.

Cette valeur de k_5 et celles trouvées indépendamment dans le paragraphe précédent, sont en bon accord.

b/ Inhibition de la réaction par addition d'un cation métallique à la solution.

La formation d'un chélate fait intervenir le doublet des atomes d'azote et les groupements carboxyliques de l'EDTA; nous avons montré qu'il est nécessaire que ce doublet et ces groupements soient libres pour qu'il y ait réaction de photoréduction de la thionine. Quand tout l'EDTA est complexé, on n'observe plus de réaction photochimique.

4°/ Etude de l'influence du pH

Sur la Figure 36, nous avons tracé la variation de $\frac{1}{\Phi}$ en fonction de l'inverse de la concentration en EDTA, d'après les mesures de rendement quantique effectuées à différentes valeurs du pH.

Si α est le rapport entre les concentrations de l'espèce ionique réactive et de l'EDTA totale on peut écrire la relation :

$$\frac{1}{\Phi} = \frac{1}{\rho}\left(1 + \frac{k_4}{k_5}\,\frac{1}{\alpha\,|\text{EDTA}|}\right)$$

FISCHER a montré que k_4 ne dépend pas du pH.

Les droites de la Figure 36 permettent de calculer ρ . α peut être déterminé d'après le diagramme des concentrations des espèces ioniques de l'EDTA en fonction du pH représenté Figure 14 ;

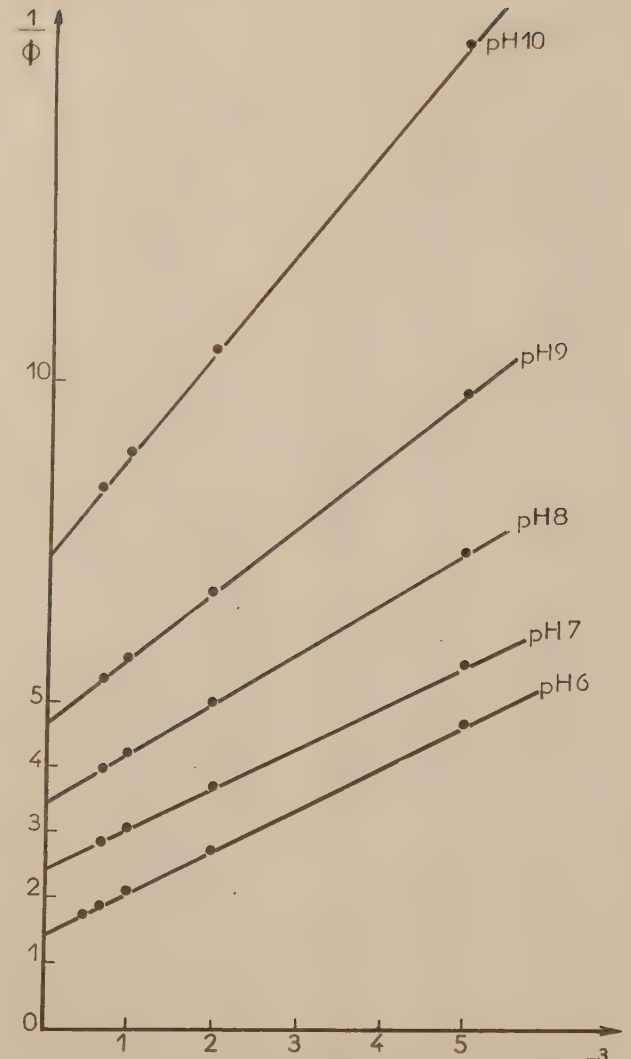

1/Φ
pH10
pH9
pH8
pH7
pH6
10
5
4
3
2
1
0
1
2
3
4
5
Inverse de la concentration en E.D.T.A.x10⁻³

FIG 36

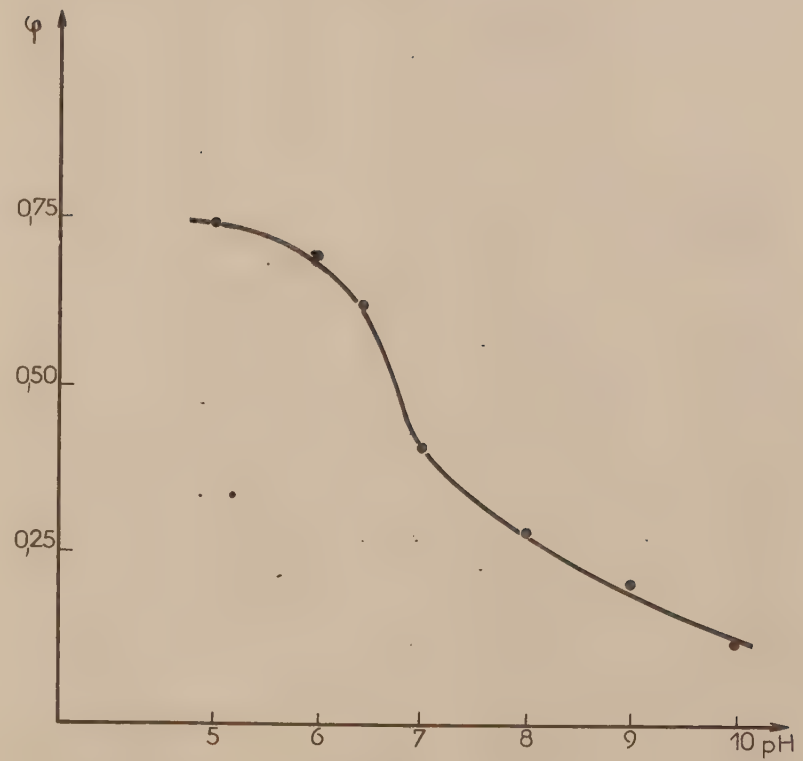

φ
0,75
0,50
0,25
5
6
7
8
9
10 pH

FIG 37

nous supposerons que Y^{-4} est réactif comme HY^{-3}. On peut en déduire les valeurs de la constante de vitesse k_5. Dans le Tableau XIV, nous avons rassemblé les valeurs mesurées de ρ, de la pente des droites de la figure 36, de α, et la valeur correspondante de k_5 calculée pour chaque valeur du pH.

pH	6	7	8	9	10
ρ	0,70	0,42	0,29	0,29	0,13
Pente	$6,6.10^{4}$	$6,3.10^{4}$	$7,3.10^{4}$	$10,3.10^{4}$	$15,7.10^{4}$
α	0,38	0,85	0,96	1	1
k_5 $l.mole^{-1}\ sec^{-1}$	$0,57.10^{9}$	$0,45.10^{9}$	$0,47.10^{9}$	$0,46.10^{9}$	$0,49.10^{9}$

TABLEAU XIV

On constate que, aux erreurs d'expérience près, la constante de vitesse k_5 ne dépend pas du pH. On retrouve des résultats voisins de celui obtenu à pH 6,6 pour la même valeur de la force ionique.

Les variations du rendement quantique ρ avec le pH sont représentées figure 37. Deux points ont été ajoutés l'un correspondant à la mesure effectuée à pH 5 et l'autre obtenu précédemment à pH 6,6.

Il est important de remarquer que la courbe obtenue est analogue à celle de la variation de la concentration d'un acide avec le pH, au voisinage de son pK. Le manque de précision sur les mesures effectuées pour des valeurs du pH inférieurs à 5, dû à la faible réactivité observée dans ces conditions ne permet pas un calcul précis de la valeur du pK_t par cette méthode.

En résumé, les constantes déterminées sont les suivantes, dans le cas de la photoréduction de la thionine par l'EDTA :

k_4 10^5 sec^{-1}

k_5 10^9 l. $mole^{-1}$ sec^{-1}

k_6 $3{,}3.10^{10}$ $l.mole^{-1}$ sec^{-1}

ρ_o $\#$ 1

pK_t 7

B/ PHOTOREDUCTION DE LA THIONINE PAR LE NTA.

Le mécanisme réactionnel de photoréduction de la thionine par le NTA est semblable à celui de l'EDTA.

L'inverse du rendement quantique de la réaction peut donc s'écrire :

$$\frac{1}{\Phi} = \frac{1}{\rho}\left(1 + \frac{k_4}{k_5} \cdot \frac{1}{\alpha|NTA|}\right)$$

α étant le rapport entre la concentration de l'espèce ionique réactive du NTA, Z^{-3}, et celle du NTA mis en solution.

L'interprétation des résultats des mesures du rendement quantique de photoréduction de la thionine par le NTA, représentés Figure 29, peut être faite de la même manière que dans le cas de l'EDTA. Les mesures effectuées à pH 8, 8,5 sont les plus exploitables. On trouve les valeurs rassemblées dans le Tableau XV :

pH	8	8,5
ρ	0,22	0,20
k_5 $l.mole^{-1}$ sec^{-1}	$0{,}4.10^9$	$0{,}3.10^9$

TABLEAU XV

On retrouve l'ordre de grandeur des valeurs calculées dans le cas de l'EDTA. La constante de vitesse de la réaction élémentaire de réduction de la thionine est la même, aux erreurs d'expérience près, que le réducteur soit l'EDTA ou le NTA.

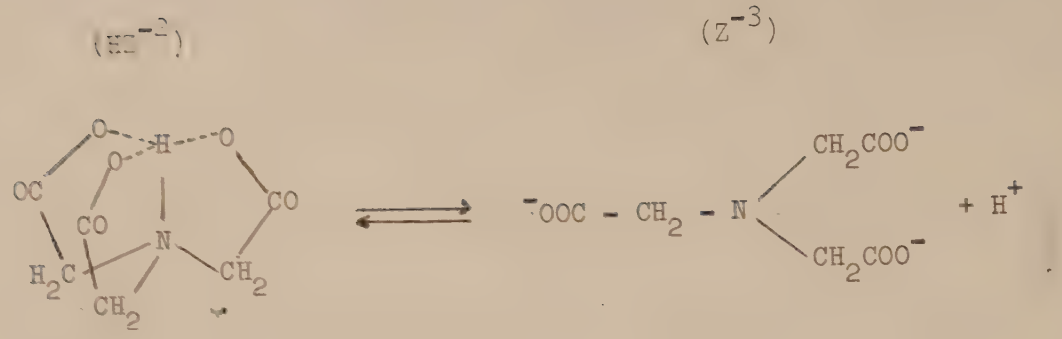
VIII MECANISMES REACTIONNELS.

Nous avons supposé dans l'étude précédente, que l'espèce excitée réactive était le colorant protoné à l'état excité triplet. Or, toutes les valeurs des pK_t des colorants, celle du bleu de méthylène inclus, sont voisines. On devrait donc s'attendre à trouver une réactivité du bleu de méthylène semblable à celle des autres thiazines. Ce n'est pas le cas.

Pour interpréter les résultats de l'étude de la photoréduction de la thionine et des azurs d'une part, du bleu de méthylène d'autre part, nous avons été amené à imaginer l'existence de deux mécanismes réactionnels différents suivant le pH des solutions.

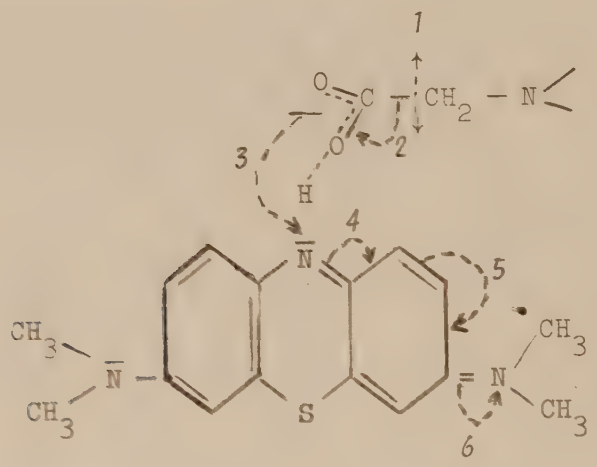
1°/ En milieu acide ou neutre

tous les colorants à l'état triplet sont protonés. Nous avons supposé que cette protonation s'effectue sur l'atome d'azote du cycle. Dans ces conditions, la réduction du colorant pourrait se produire simplement par l'apport de deux électrons dans le cas du bleu de méthylène. Dans le cas de la thionine et des azurs, la molécule doit en outre fixer un ou deux protons.
Etant donné le rendement quantique élevé de la réaction, il est peu probable que la réduction du colorant se fasse en deux étapes, par l'intermédiaire d'une forme semi-thionine. Dans tous les cas, on observe une décarboxylation du réducteur. Les deux électrons nécessaires à la formation du dérivé leuco sont vraisemblablement apportés, simultanément, lors de la rupture de la molécule de réducteur au niveau d'un groupement carboxylique. Ceci n'est possible que lorsque les complexons sont en milieu suffisamment basique, parce qu'alors, non seulement leurs atomes d'azote sont libres, mais surtout leurs groupements COO^- ne sont pas associés. Par exemple, dans le cas du NTA, on a montré (75) que l'ion HZ^{-2} et l'ion Z^{-3} en équilibre ont respectivement les configurations suivantes :



Il faut cependant remarquer que ce mécanisme ne rend pas compte du fait que la réactivité de la thionine est supérieure à celle du bleu de méthylène dans le domaine de pH voisin de 7. Ceci pourrait s'expliquer par la position relative des molécules réactives au moment du choc qui provoque la réaction.

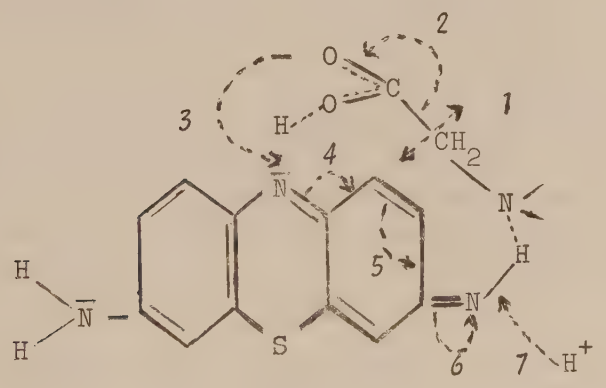
Dans le cas du bleu de méthylène, un choc avec une molécule de réducteur serait efficace si la position des molécules réactives est la suivante :



En 1, il y aurait rupture de la molécule, le doublet disponible formerait la liaison covlente NH lors des processus 2 et 3, la structure électronique de la forme leuco serait établie à la suite des processus 4, 5 et 6.

Dans le cas de la thionine, les rencontres avec les molécules de réducteur peuvent se faire suivant des positions préférentielles, favorisées par la possibilité de former des liaisons hydrogène sur trois sites de la molécule du colorant. On pense actuellement (84) (85) (86) (87) (31), que les molécules d'eau sont fortement orientées autour d'une molécule telle que la thionine. Les liaisons hydrogène jouent un rôle important dans cette structuration. A l'aide des modèles moléculaire, on peut montrer qu'un groupement $-N(CH_2COO^-)_2$ peut établir un "pont" entre l'atome d'azote cyclique du colorant et un atome d'azote substitué au cycle. Dans le cas de l'EDTA, les trois sites azotés du colorant peuvent être momentanément au contact de la même molécule de EDTA. Il n'y aurait pas formation d'un complexe, mais une structure mouvante formée de molécules d'eau, de réducteur, d'ions OH^- ou H_3O^+. Dans le cas de la thionine, cette orientation serait plus grande que dans le cas du bleu de méthylène.

Si on admet la possibilité d'une telle structuration, la réactivité de la thionine peut effectivement être supérieure à celle du bleu de méthylène. Le processus d'oxydoréduction pourrait être le suivant :



Le processus est analogue au précédent, mais il faut ajouter l'addition d'un proton, en 7, apporté par le milieu aqueux.

2°/ En milieu plus basique,

les colorants, à l'état triplet, sont ionisés. KOIZUMI et ses Collaborateurs ont imaginé qu'au cours de l'irradiation du bleu de méthylène en présence de triméthylamine, il se forme une association par l'intermédiaire des ions OH^- , et la réaction de photoréduction conduit à la formation d'un oxyde de triméthylamine.

Supposons qu'une telle association se produise aussi dans le cas des acides aminopolycarboxyliques.

On conçoit alors que la photoréduction du bleu de méthylène soit d'autant plus efficace que le pH est élevé. Par contre, dans le cas de la thionine, qui doit fixer en plus un ion H^+ pour être réduite sous sa forme leuco, la réactivité en milieu basique devient d'autant plus faible que le pH est élevé.

On expliquerait ainsi la différence dans l'allure de la réactivité des thiazines en fonction du pH, qui serait due au degré de méthylation de ces colorants. De plus, la variation du rendement quantique de photoréduction du bleu de méthylène en fonction de la force ionique serait due au fait que, même en milieu basique, ce colorant est un ion. Par contre, dans les mêmes conditions, la thionine n'est sous forme d'ion que jusque vers pH 8 à 9; pour les valeurs supérieures du pH , elle réagirait sous forme moléculaire et sa réactivité ne dépendrait plus de la force ionique.

La réactivité du CyDTA avec le bleu de méthylène deviendrait faible en milieu basique par suite de l'encombrement des atomes d'azote qui rend peu probable une association avec les ions OH^- et la molécule du colorant.

CONCLUSION

Nous avons étudié la réaction de photoréduction de quelques colorants du groupe des thiazines par les acides aminopolycarboxyliques.

Nous avons proposé une méthode de mesure des rendements quantiques des réactions photochimiques en solutions très diluées. L'appareillage que nous avons mis au point permet d'étudier l'évolution d'une réaction qui s'effectue en quelques dizaines de secondes. La précision des mesures de cinétique proprement dites est de l'ordre de 1 %; celle des mesures des rendements quantiques varie de 2 à 3 %.

La réduction des thiazines se fait par l'intermédiaire d'un état excité triplet, dont la durée de vie , dans le cas de la thionine, est de 10 microsecondes.

L'interprétation de l'allure des courbes de vitesse de photoréduction en fonction du pH a permis de déterminer la nature de l'espèce ionique réactive de l'acide amino-polycarboxylique, et de calculer la constante d'ionisation des colorants dans l'état excité triplet. Nous avons montré que cette dernière est très différente de la constante d'ionisation du colorant dans l'état fondamental.

La constante de vitesse de la réaction élémentaire de photoréduction a pu être calculée. Sa valeur est très élevée, voisine de celle des réactions contrôlées uniquement par la diffusion.

Nos résultats laissent supposer que la quasi-totalité des molécules excitées par absorption d'énergie lumineuse se transforment par changement d'état de spin, en molécules dans l'état excité triplet réactif.

Pour expliquer la différence de réactivité du bleu de méthylène et de la thionine en milieu basique, nous avons été amené à supposer l'existence de deux mécanismes réactionnels distincts. Chaque mécanisme est applicable aux deux colorants, mais dans un domaine de pH qui lui est propre.

APPENDICE

DETECTION PHOTOCHIMIQUE DU POINT D'EQUIVALENCE DANS UN DOSAGE COMPLEXOMETRIQUE

Les acides amino-polycarboxyliques sont utilisés couramment en analyse complexométrique des cations métalliques, selon la méthode mise au point par SCHWARZENBACH (76).

Il nous a paru intéressant d'examiner la possibilité d'appliquer les résultats de l'étude photochimique précédente à la mise au point d'une nouvelle méthode de détection du point d'équivalence dans un dosage complexométrique. La réaction de photoréduction d'un colorant thiazine par un acide amino-polycarboxylique présente en effet les particularités suivantes :

- les acides amino-polycarboxyliques chélatés ne réduisent pas les colorants irradiés;
- les acides amino-polycarboxyliques non chélatés réduisent immédiatement les colorants irradiés, dans un large domaine de pH.

Nous allons montrer qu'il est possible d'exploiter ces propriétés pour doser un cation en solution, puis un mélange de deux cations. Nous présentons les résultats les plus caractéristiques de l'étude que nous avons effectuée; un compte-rendu complet en a été fait par ailleurs (77) (78).

I DETECTION PHOTOCHIMIQUE DU POINT D'EQUIVALENCE, DANS LE CAS DU DOSAGE COMPLEXOMETRIQUE D'UN CATION.

1°/ Principe

Au voisinage du point d'équivalence du dosage d'un cation métallique par l'EDTA, par complexométrie, il se produit une augmentation rapide de la concentration en complexon libre; la courbe représentant les variations de $pY = -\log |Y|$ en fonction de la quantité de complexon libre Y ajoutée, a l'allure indiquée sur la Figure 38 :

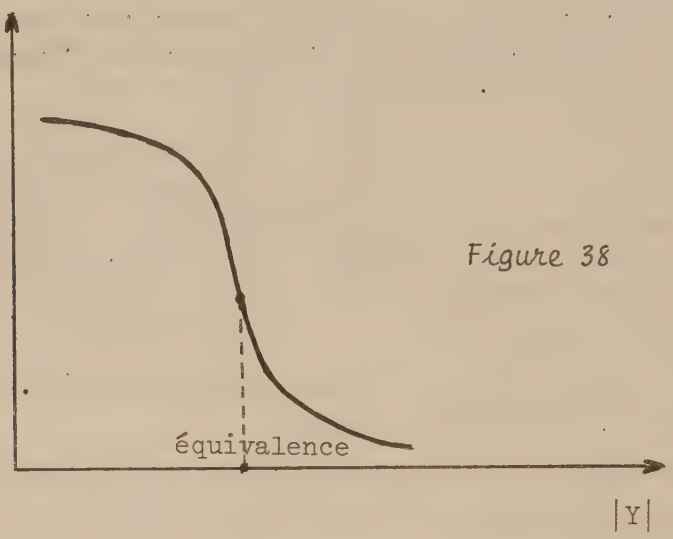


Figure 38

L'apparition d'EDTA non complexée doit pouvoir être mise en évidence par la réaction photochimique avec le bleu de méthylène ou la thionine.

Schématiquement, la méthode que nous proposons se présente de la manière suivante : la solution à doser, contenant suffisamment de colorant photooxydant pour la teinter, est fortement éclairée. La solution du complexon choisi pour le dosage est ajoutée goutte à goutte. Tant que la solution renferme des cations libres, l'EDTA ajouté forme préférentiellement un chélate et le colorant ne réagit pas. Mais lorsqu'il n'y a plus de cation libre dans la solution, un excès d'acide

aminopolycarboxylique réduit le colorant et on observe la disparition de la coloration.

En plus des conditions nécessaires pour effectuer un dosage complexométrique, indépendantes de la méthode de détermination du point d'équivalence, on peut prévoir que le dosage par voie photochimique ne sera possible que dans les cas suivants :

a/ la vitesse de formation du chélate doit être plus grande que la vitesse de photoréduction du colorant; sinon la décoloration se fait bien avant l'équivalence.

b/ la constante apparente de formation du complexe doit être grande au pH considéré, sinon certaines espèces ioniques en équilibre avec le chélate sont oxydées.

c/ la vitesse de photoréduction du colorant doit être assez élevée, de manière qu'au voisinage du point d'équivalence une très faible quantité de complexon puisse décolorer la solution dans un intervalle de temps assez bref.

La constante apparente de formation des chélates avec les complexons étant d'autant plus grande que le pH est élevé, les cations dont la constante réelle de stabilité est faible ne peuvent être dosés qu'en solution basique. Or, dans ces conditions, nous avons vu que le colorant présentant la plus grande vitesse de photoréduction est le bleu de méthylène. Celui-ci sera donc l'indicateur des dosages photochimiques effectués en milieu basique.

Dans le cas des cations qui s'hydrolysent facilement, le dosage doit être effectué en milieu acide. Il est alors indispensable de choisir un complexon dont la constante de stabilité soit très élevée, et un colorant dont la vitesse de photoréduction soit encore appréciable en milieu acide. On choisira dans ces conditions la thionine.

2°/ Technique expérimentale

La forme leuco du colorant étant facilement réoxydée par l'oxygène de l'air dissous dans la solution, il est nécessaire de faire barboter un gaz inerte dix minutes avant et pendant toute la durée du dosage.

L'irradiation de la solution est réalisée par un appareil de projection muni d'une lampe à filament de tungstène de 500 W. Le projecteur est placé le plus près possible de la solution à doser. Cette solution à laquelle est ajoutée soit du bleu de méthylène, soit de la thionine, est placée dans un récipient en verre, muni d'un tube latéral. qui permet de faire barboter le gaz inerte dans la solution à doser. Les dosages ont été réalisés à l'aide d'une microburette au 1/50e ou au 1/100e. Les pipettes et ballons jaugés ont été étalonnés.

La décoloration totale de la solution marque la fin du dosage. En présence de bleu de méthylène, la couleur disparaît brusquement à l'équivalence. Lorsque le dosage est effectué à l'aide de la thionine, la couleur violette s'atténue progressivement. La détection visuelle de fin de dosage est cependant très nette si on observe la disparition de la fluorescence rouge très intense de ce colorant.

Pour repérer avec précision le point d'équivalence, il est nécessaire d'attendre quelques secondes entre chaque goutte de solution de complexon ajoutée, vers la fin du dosage.

3°/ Préparation des solutions.

a/ Solutions d'indicateurs et de colorants.

Les solutions d'indicateurs utilisés habituellement (indicateurs de pM) ont été préparées suivant les méthodes préconisées par SCHWARZENBACH (76); Le noir ériochrome T a été utilisé à l'état solide, mélangé à du chlorure de sodium qui assure une dissolution rapide dans les solutions à doser; le colorant se conserve ainsi très longtemps.

Les solutions de colorants utilisées pour l'étude photochimique décrite au chapitre précédent ont servi d'indicateur au cours des dosages photochimiques. Le bleu de méthylène et la thionine sont des produits du commerce purs et exempts de zinc.

b/ Solutions de complexons.

Par pesée, nous avons préparé une solution étalon 0,0500 $\pm$ 0,0001 M d'EDTA qui nous a servi à doser, par l'intermédiaire d'une solution d'un sel de magnésium ou de zinc, les solutions de complexons utilisées. Les complexons employés autres que

ceux définis dans l'étude précédente, sont les suivants : l'acide éthylène glycol di(aminoéthyl-éther) NN' tétraacétique (EGTA), l'acide éthyl éther diamine NN' tétraacétique (EEDTA). Comme tous les acides aminopolycarboxyliques, ces composés sont des réducteurs des solutions de thiazines irradiées.

c/ Solutions des sels métalliques.

- La solution de nitrate de magnésium approximativement 0,05 M a été dosée par gravimétrie à l'aide de la 8-hydroxyquinoléine. Trois mesures différentes donnent des titres suivants :
0,0477 M ; 0,0477 M ; 0,0476 M.

- La solution de chlorure de zinc préparée en dissolvant 2,8755 g de zing très pur dans l'acide chlorhydrique 0,1 N a pour titre 0,0439 $\pm$ 0,0001 M.

Les autres solutions de sels métalliques ont été préparées par pesée de produits très purs du commerce; les titres ont été vérifiés à l'aide de la solution d'EDTA de référence.

d/ Les solutions tampons ont été préparées selon les indications données par SCHWARZENBACH.

- Le mélange ammoniaque-chlorure d'ammonium sert à préparer les solutions tampons basiques.

- L'acétate d'ammonium, les solutions tampons neutres.

- Le mélange acide acétique-acétate de sodium les solutions tampons légèrement acides.

Aucun des ions ajoutés pour ajuster le pH des solutions n'intervient dans les dosages.

A/ *DOSAGES EN MILIEU BASIQUE A L'AIDE DU BLEU DE METHYLENE COMME INDICATEUR.*

Les ions Ca^{++}, Mg^{++}, Zn^{++}, Ni^{++}, Co^{++} que l'on peut doser par complexométrie classique à l'aide de EDTA en milieu basique sont également dosables par la méthode photochimique en présence de bleu de méthylène. Nous donnons à titre d'exemple les résultats de l'étude du dosage du magnésium et du zinc afin de comparer la

précision des deux méthodes.

a/ Précision de la détermination du point d'équivalence.

Nous avons dosé les solutions de magnésium et de zinc par gravimétrie, par complexométrie classique et par complexométrie photochimique à pH 10, à l'aide de la solution étalon d'EDTA. Les résultats sont groupés dans le Tableau XVI :

Solution dosée	Prises d'essai	Méthode Schwarzenbach	Méthode photochimique	Quantité théorique de EDTA 0,050 M
		EDTA 0,050 M nombre de cm^3 ajoutés	EDTA 0,050 M nombre de cm^3 ajoutés	
$Mg(NO_3)_2$ 0,0477 M	4,93 cm^3	4,78 4,80 4,78 moyenne : 4,79 ± 0,01	4,87 4,86 4,86 moyenne : 4,86 ± 0,01	4,77
$ZnCl_2$ 0,0439 M	4,93 cm^3	4,38 4,39 4,39 moyenne : 4,39 ± 0,01	4,42 4,42 4,41 moyenne : 4,42 ± 0,01	4,39

TABLEAU XVI

Nous remarquons que les dosages photochimiques sont reproductibles mais que leur précision est inférieure à celle des dosages selon la Méthode de Schwarzenbach. Par voie photochimique, l'erreur est de l'ordre de 1 % dans le cas du dosage des ions Zn^{++}, de 2 % dans le cas des ions Mg^{++}.

L'emploi de l'acide éthyl éther di amine tétraacétique (EEDTA) nous a permis d'améliorer la précision du dosage photochimique d'un sel de magnésium à pH 10, ainsi qu'en témoignent les résultats indiqués dans le Tableau XVII :

cm^3 de $Mg(NO_3)_2$ 0,0100 M	cm^3 de EEDTA 0,0094 M	Moyenne des résultats	Quantité calculée de EEDTA 0,0094 M
2,00	2,11-2,14-2,12 2,12 -2,10	2,12 ± 0,02	2,12 ± 0,01

TABLEAU XVII

La précision est nettement supérieure à celle du dosage par l'EDTA. Cependant, il faut attendre plus longtemps entre chaque goutte ajoutée au voisinage du point d'équivalence.

Nous avons essayé de doser les ions Zn^{++} et Mg^{++} par les acides amino-polycarboxyliques suivants : DPTA, HEDTA, EDPA et DTPA. Aucun de ces complexons n'a donné de résultats satisfaisants. En effet, deux cas se présentent :

- la solution se décolore dès l'addition des premières gouttes de complexon, soit parce que la vitesse de complexation est lente soit parce que la constante apparente du complexe est faible;

- la vitesse de décoloration du bleu de méthylène n'est pas suffisamment rapide pour repérer avec précision le point d'équivalence.

B/ *DOSAGES EN MILIEU ACIDE EN PRESENCE DE THIONINE*

La thionine peut être utilisée comme indicateur des dosages directs, en milieu légèrement acide, de nombreux cations métalliques qui jusqu'à ces derniers temps, devaient être titrés en retour par les méthodes classiques.

Nous avons tout d'abord déterminé la précision du dosage des cations tels que Hg^{++} , Pb^{++}, Fe^{+++}, Al^{+++} en milieu acide par l'EDTA en présence de thionine; nous avons examiné l'emploi d'autres complexons.

a/ Dosage d'un seul mercurique.

Le produit de solubilité de l'hydroxyde $Hg(OH)_2$ étant très faible, de l'ordre de 10^{-25}, et par ailleurs la thionine précipitant en présence de chlorure mercurique, on ne peut doser que des solutions acides diluées. Le Tableau XVIII rend compte des résultats du dosage d'une solution de chlorure mercurique $1,27.10^{-3}$ M par une solution de EDTA $2,6.10^{-3}$M à pH 6. Le dosage n'est pas précis; il peut être amélioré si l'on chauffe à 60°C, ainsi qu'en témoigne le Tableau XIX :

cm^3 de la solution de Hg^{++} $1,27.10^{-3}$ M	cm^3 de EDTA $2,6.10^{-3}$ M	Quantité calculée de EDTA $2,6.10^{-3}$ M
1	0,61 0,52 0,60	0,49

TABLEAU XVIII

cm^3 de la solution de Hg^{++} $1,17.10^{-3}$ M	cm^3 de EDTA $2,6.10^{-3}$ M	Quantité calculée de EDTA $2,6.10^{-3}$ M
1	0,49 0,48 0,47 moyenne : $0,48 \pm 0,01$	0,49

TABLEAU XIX

La plupart des complexons forment avec le mercure des chélates très stables (62). Nous avons choisi le CyDTA car la constante de stabilité du complexe est une des plus élevées et par ailleurs la vitesse de décoloration de la thionine par le CyDTA est plus grande que par l'EDTA en milieu acide.

Si nous comparons les résultats d'un tel dosage, portés dans la deuxième colonne du Tableau XX, avec la quantité théorique de la solution de CyDTA 0,010 M calculée pour les prises d'essai correspondantes, nous voyons que l'on peut déterminer le titre de la solution de $HgCl_2$ avec une aussi bonne précision que dans le cas du dosage par l'EDTA.

cm^3 de la solution de $HgCl_2$ $1,02.10^{-2}$ M	cm^3 de CyDTA 0,010 M	Quantité calculée de CyDTA 0,10 M
2	2,04 2,06 2,04	2,04 cm^3

TABLEAU XX

Le dosage par le CyDTA est plus commode car il n'est pas nécessaire de chauffer la solution à doser.

b/ Dosage d'un sel de plomb.

Le calcul montre que dans une solution d'un sel de plomb 10^{-3} M, le précipité d'hydroxyde apparaît à partir de pH 8; le cation Pb^{++} ne donne pas de complexe avec l'ammoniaque. Le dosage d'une solution d'un sel de plomb $3,2.10^{-2}$M par une solution d'EDTA $2,6.10^{-2}$ M à pH 6 a donné les résultats groupés dans le Tableau XXI :

cm^3 de la solution de Pb^{++} $3,2.10^{-2}$ M	cm^3 de EDTA $2,6.10^{-2}$ M	Quantité calculée de EDTA $2,6.10^{-2}$ M
1	1,29 1,28 1,28 Moyenne : 1,28±0,01	1,23

TABLEAU XXI

Comme dans le cas du cation Hg^{++}, nous avons dosé le cation Pb^{++} par CyDTA, à pH 5,7. Les résultats d'un tel dopage sont comparés dans le Tableau XXII avec ceux obtenus par la méthode de Schwarzenbach.

Méthode de dosage	Indicateur	Solution de sel de Pb^{++} à doser	cm^3 de CyDTA 0,01M	Moyenne des résultats
Schwarzenbach	Noir ériochrome T en présence de sel de seignette	2 cm^3	2,14 2,16 2,16	2,15
Photochimique	thionine	2 cm^3	2,16 2,18 2,18	2,17

TABLEAU XXII

Le dosage d'un sel de plomb est aussi précis dans ce cas que lorsqu'il est effectué avec l'EDTA; sa reproductibilité est satisfaisante.

c/ Dosage d'un seul d'aluminium.

Le produit de solubilité de l'hydroxyde d'aluminium étant de l'ordre de 10^{-32}, les solutions contenant le cation Al^{+++} doivent être dosées en milieu acide, pour éviter l'hydrolyse. On a montré (79) que le dosage doit s'effectuer à des valeurs du pH comprises entre 5 et 6 pour que la vitesse de photoréduction de la thionine soit suffisante. Mais alors l'apparition d'hydroxyde d'aluminium entraîne des erreurs importantes. Le dosage peut être amélioré en milieu plus acide. Pour ceci il faut choisir un complexon qui réduise la thionine plus rapidement que l'EDTA à un pH voisin de 3,5. Le CyDTA répond à cette condition. Nous avons dosé une solution de chlorure d'aluminium en présence de thionine à pH 3,7; les résultats sont groupés dans le tableau XXIII :

Nombre de cm^3 de la solution $AlCl_3$ 0,0198 M/l	Nombre de cm^3 de CyDTA 0,0115 M	Quantité calculée de CyDTA 0,0115 M
1 ml	1,76 1,74 1,75 1,77 Moyenne : 1,75	1,74

TABLEAU XXIII

d/ Dosage d'un sel ferrique.

Pour doser une solution contenant le cation Fe^{+++} SCHWARZENBACH préconise l'emploi du tiron ou de l'acide sulfosalicylique comme indicateurs. Le dosage est alors possible par volumétrie directe. Il est cependant nécessaire de doser une solution chauffée à 40°; le dosage réalisé à une température inférieure n'est pas précis.

Nous avons essayé de doser par le CyDTA une solution de Fe^{+++}, en présence de thionine à la température ordinaire. Nous nous

sommes aperçus que le système Fe^{+++}-leuco-thionine, sous l'influence de la lumière se transforme en Fe^{++}+ thionine, en présence du CyDTA déjà versé. Nous avons vérifié qu'une trace de Fe^{+++} ajoutée à une solution d'Al^{+++} fausse le dosage de ce dernier de 50 %. Par contre, si on munit le projecteur d'un filtre U. V. le phénomène disparait. Nous avons pensé que le CyDTA réduisait Fe^{+++} en Fe^{++} par l'intermédiaire de la thionine.

L'expérience montre qu'une solution de Fe^{+++} peut être dosée avec une bonne précision à pH 3,7, le tampon acétique évitant l'hydrolyse par une solution de CyDTA en présence de thionine. Un filtre U. V. a été interposé sur le faisceau du projecteur. Dans le tableau XXIV nous donnons les résultats du dosage d'une solution de Fe^{+++} par le CyDTA

cm^3 Fe^{+++} 0,10 M	cm^3 CyDTA 0,010 M	Quantité calculée de CyDTA 0,010 M
1	1,02	1,00
1	1,02	1,00
5	5,05	5,00

TABLEAU XXIV

La précision est du même ordre de grandeur que pour les dosages de Mg^{++} et Zn^{++}.

Il faut doser très lentement au voisinage de l'équivalence.

La précision du dosage est améliorée si on met juste la quantité de thionine nécessaire pour observer la fluorescence; chaque goutte ajoutée fait diminuer cette fluorescence, surtout au voisinage du point d'équivalence; mais tant que l'on n'a pas dépassé le point d'équivalence, la solution reprend sa coloration initiale au bout de quelques secondes.

II DOSAGE D'UN MELANGE PAR COMPLEXOMETRIE PHOTOCHIMIQUE.

Une méthode de dosage d'un mélange de cations peut être envisagée par complexométrie photochimique.

Soient deux complexons A et B, le premier susceptible de réduire un colorant en présence de lumière, à un pH donné, le second n'ayant aucune action dans les mêmes conditions. Si on connaît deux cations M_1 et M_2 dont les constantes de formation de complexes :

$$K_{(M_1A)} \quad K_{(M_1B)} \quad K_{(M_2A)} \quad K_{(M_2B)}$$

sont telles que :

$$K_{(M_1A)} \gg K_{(M_1B)}$$

$$K_{(M_2A)} \leqslant K_{(M_2B)}$$

alors le dosage de M_1 en présence de M_2 et d'un excès de complexon B peut être envisagé par le complexon A, en volumétrie directe, sans aucune séparation préalable.

A la solution contenant les cations M_1 et M_2 on ajoute le complexon B en excès et l'indicateur coloré. La solution éclairée conserve sa couleur. L'addition de complexon A de titre connu déplace le cation M_1 de son complexe (M_1B) moins stable que le complexe M_1A.

$$(M_1\ B) + A \rightleftharpoons (M_1\ A) + B$$

Au point d'équivalence, le complexon A libre décolore la solution.

De même, si la constante K_{M_1A} est très faible ou si le complexe M_1A a une vitesse de formation très lente, on peut doser directement M_2 par A en présence de M_1.

A/ APPLICATION AU DOSAGE DU MELANGE Fe^{+++}-Al^{+++}

a/ Méthodes classiques.

Le dosage du mélange Fe^{+++}-Al^{+++} par complexométrie, a fait l'objet de plusieurs travaux. CHENG, BRAY et

KURTZ (80) ont trouvé qu'en fixant le pH de la solution entre 2 et 3 on peut doser exclusivement le fer par l'EDTA, si la concentration en Al^{III} n'est pas trop élevée. Mais SWEEBER et BRICKER (81) d'une part, et DAVIS et JACOBSEN (82) d'autre part, contestent ces résultats : la présence d'aluminium, même en faible quantité, modifie les résultats du dosage du fer dans cet intervalle de pH. Cette interférence de Al ne devient négligeable qu'en dessous de pH 2, mais alors la détection visuelle du point d'équivalence par l'indicateur de pM, l'acide 5-sulfo-salicylique, n'est plus nette. DAVIS et JACOBSEN proposent de substituer à la détection visuelle du point d'équivalence une détection spectrophotométrique qui donne de bons résultats, selon les auteurs, si le dosage est effectué à pH 1. L'aluminium est ensuite dosé, suivant une méthode mise au point par FLASCHKA et ABDINE (83) en portant la solution à ébullition et en dosant en présence de PAN comme indicateur à pH 3.

b/ Méthode photochimique.

Les valeurs des constantes de complexation des chélates suivants sont connues (62) :

$$K_{(NTA - Fe^{3+})} \# 10^{16}$$

$$K_{(NTA - Al^{3+})} \# 10^{16}$$

$$K_{(CyDTA-Al^{3+})} \# 10^{17,6}$$

$$K_{(EDTA -Fe^{3+})} \# 10^{25}$$

La constante de complexation de CyDTA avec Fe^{3+} n'est pas connue, mais vraisemblablement très grande, de l'ordre de 10^{25} par comparaison avec le complexe (Fe-EDTA). De plus, il est probable que les valeurs des constantes $K_{(NTA-Al)}$ et $K_{(CyDTA)}$ sont très voisines.

Dans ces conditions, il doit être possible, en ajoutant un excès de NTA à un mélange Fe^{3+}-Al^{3+} de complexer fortement Al^{3+} et de doser uniquement le Fe^{3+} par le CyDTA qui déplacera le NTA de son complexe avec le fer, à condition de pouvoir déterminer la fin de la réaction.

En effet, dans la solution, en présence d'un excès de NTA,

l'équilibre $NTA + Al^{3+} \rightleftharpoons (NTA - Al^{3+})$

sera déplacé dans le sens de la formation du complexe. Il en est de même pour l'équilibre :

$$NTA + Fe^{+++} \rightleftharpoons (NTA - Fe^{+++})$$

Mais lorsqu'on dose par CyDTA la constante de formation du complexe (CyDTA-Al) est trop faible pour permettre la formation de celui-ci, en présence d'un excès de NTA. Il n'en est pas de même pour la constante du complexe (Fe^{+++}-CyDTA) qui est plus élevée et CyDTA peut alors chasser NTA de son complexe avec le fer.

Nous avons vu qu'une solution dont le pH est fixé à 4, par exemple, et contenant du NTA et de la thionine conservera sa coloration si on l'éclaire. Il en est de même a fortiori lorsqu'on irradie une telle solution contenant en outre des cations Fe^{+++} et Al^{+++}.

Si nous dosons cette solution par le CyDTA, la seule réaction d'échange possible entre complexes est la suivante :

$$(NTA - Fe^{+++}) + CyDTA \rightleftharpoons (CyDTA - Fe^{+++}) + NTA$$

et lorsque le CyDTA ajouté a complexé tout le fer, un excès réagit sur la thionine, la décolore et permet ainsi la détection de la fin du dosage.

Par ailleurs, on peut doser la somme des concentrations en cations Fe^{+++} et Al^{+++} en opérant comme s'il s'agissait d'un sel pur, le mode opératoire étant le même pour les deux sels; les résultats d'un tel dosage sont portés dans le Tableau XXV.

cm^3 Fe^{+++} $1,045.10^{-2}$ M	cm^3 Al^{+++} $0,850.10^{-2}$ M	Moyenne du nombre de cm^3 de CyDTA versés $1,0.10^{-2}$ M	Quantité calculée de CyDTA $1,0.10^{-2}$ M
2	1	2,96	2,94
2	1	2,98	2,94
2	2	3,82	3,79

TABLEAU XXV

On remarque que le dosage de la somme $Al^{+++} + Fe^{+++}$ peut être réalisé avec une bonne précision.
L'expérience montre qu'il faut dégazer la solution pendant 15 à 20 minutes et la titrer très lentement au voisinage du point d'équivalence.

- Dosage de Fe^{+++} en présence d'Al^{+++}

En utilisant les solutions préparées comme précédemment et en leur ajoutant un excès de NTA nous avons réalisé les dosages à pH 3,7 indiqués dans le Tableau XXVI.

cm^3 Fe^{+++} $1,045.10^{-2}$ M	cm^3 Al^{+++} $0,850.10^{-2}$ M	cm^3 NTA 0,2 M ajoutés	Moyenne du nombre de cm^3 CyDTA 0,010 M	Quantité calculée de CyDTA 0,010 M pour doser Fe Fe^{+++} seul
2	5	2	2,09	2,09
2	10	2	2,07	2,09
2	15	3	2,12	2,09
2	20	4	2,10	2,09
2	30	6	2,08	2,09
1	20	4	1,05	1,045
1	30	6	1,07	1,045

TABLEAU XXVI

Nous voyons qu'on peut doser avec une bonne précision les ions Fe^{+++} dans des mélanges contenant au minimum 3 % de fer. Les quantités inférieures peuvent être dosées mais la précision diminue, ce qui peut expliquer par le fait que le complexe (NTA-Fe^{+++}) est déplacé de plus en plus difficilement.

B I B L I O G R A P H I E

1 .- W.A. NOYES, G. PORTER, JOLLEY - Chem. Review 56 49 (1956)

2 .- Y. KANDA, H. KASEDA, T. MATUMURA Spectr. Chim. Acta 20 1387 (1964)

3 .- W.G. SCHNEIDER, Conférence à la Société de Chimie-Physique , Bordeaux (1964)

4 .- A. BECKETT G. PORTER - Trans. Faraday. Society 59 2051 (1963)

5 .- B. MUEL - Comptes rendus 255 23, 3149 (1962)

6 .- C.A. PARKER, C.G. HATCHARD - Proc. Chem. Soc. 147 (1962)

7 .- DUPUY - Thèse de 3e Cycle, Laboratoire d'Optique Moléculaire , Faculté des Sciences de Bordeaux (1964)

8 .- T. FÖRSTER - voir par exemple Z.Electrochem. 53 93 (1949)
Z.Naturforsch 4 321 (1949)

9 .- J.T. DUBOIS, B. STEVENS - Luminescence oforganic and inorganic materials (John WILEY and sons, Inc., New-York (1962)

10.- J.T. DUBOIS , M. COX - Journal of Chemical Physics 38 2536 (1963)

11.- G. PORTER , F. WILKINSON - Proceedings of the Royal Society 264, 1, (1961)

12.- H.L.J. BACKSTROM , K. SANDROS - Acta Chimica Scandinavia 16 958 (1962)

13.- L. MICHAELIS, M. P. SCHUBERT, S. GRANICK- Journal of the Am. Chem. Soc. 62 204 (1940)

14.- C.A. PARKER, W.T. REES - Journal de Chimie Physique 90 (1959)

15.- P.B. AYSCOUGH, C. THOMSON - Journal of the Chemical Society 384 2055 (1962)

16.- C.G. HATCHARD, C.A. PARKER - Transactions of the Faraday Society 57 463 (1961)

17.- W.M. CLARK "Oxidation-Reduction of organic system" The Williams and Wilkins C° - Baltimore (1960)

18.- S. VOILAWSKI - Journal of the American Chemical Society 5201 (1953)

19.- J. FORMANER - Untersuchung und Nachweis Spektrosk part.I Berlin (1908)

20.- W.C. HOLMES, R. FRENCH - The oxidation products of methylène blue Stain. Technology - 1 17 (1926)

21.- FIERZ-DAVID - Kuustliche Organishe Farbstoffe, Berlin, (1926)

22.- W. CHOLMES - Stain Technology 3 41 , (1928)

23.- K.B. TAYLOR - J. Histochem. Cytochem. 8 248 (1960)

24.- K. BERGMAN, C.T. O'KONSKI - J. Phys. Chem. 67 2169 (1963)

25.- E. RABINOVITCH, L.F. EPSTEIN - Journal of the Am. Chem. Soc. 63 69 (1941)

26.- G.R. HAUGEN, R. HARDWICK - Journal of Physical Chem. 67 725 (1963)

27.- G. HOLST - Z. Phys. Chem. A.182 321 (1938)

28.- G.N. LEWIS, T. MAGEL, O. GOLDSCHMID, J. BIGELEISEN - Journal of the Am. Chem. Soc. 65 1150 (1943)

29.- FÖRSTER- voir par exemple Mol. Spectr. Ve Congrès Amsterdam (1961)

30.- L. MICHAELIS, S. GRANICK, M.P. SCHUBERT - Journal of the Am. Chem. Soc. 62 1802 (1940)

31.- P. MUKERSEE, A.R. GHOSH - Journal Of Phys. Chem. 67 193 (1963)

32.- D. CHAPMAN, D.R. LLOYD, R.H. PRINCE - J. Chem. Soc. 3645 (1963)

33.- J.C. OBSON, D.W. MARGERUM - J. Am. Chem. Soc. 82 5602 (1960)

34.- M.T. BECK, O. KLING - Acta Chimica Scandinavia 15 453 (1961)

35.- HANDBOOK - of Chemistry and Physico.

36.- J. BJERRUM "Stability Constants" The chemical Siciety, Burbington House, W1, Londres (1957)

37.- J. KULA, D.T. SAWYER, S.I. CHAN, C.M. FINLEY - J. Chem. Soc. 85 2930 (1963)

38.- H.G. LANGER - Inorg. Chem. 2 1080 (1963)

39.- J.E. TACKETT, D.T. SAWYER - Inorg. Chem. 3 304 (1964)

40.- M. MUDROVCIC - Z. Wiss. Photo 26 171 (1928)

41.- K. WEBER - Z. Phys. Chem. B 15 18 (1931)

42.- G. HOLST - Z. Phys. Chem. B 169 9 (1934)

43.- J. WEISS - Nature 136 794 (1935)

44.- E. RABINOVITCH,J. Chem. Phys. 8 551 (1940)

45.- E. RABINOVITCH J. Chem. Phys. 8 560 (1940) 80 5667 (1958)

46.- R. HARDWICK - J. Am. Chem. Soc. 80 5667 (1958)

47.- W.M. CLARK and Al. - Public Health Reports 40 1131 (1925)

48.- S. AINSWORTH - J. Phys. Chem. 64 715 (1960)

49.- R. HAVEMANN - Z. Wiss. Photochem. 54 220 (1960)

50.- C.G. HATCHARD, C.A. PARKER - Trans. Favad. Soc. 57 1093 (1961)

51.- H. FISCHER - These Université de Stuttgart Septembre 1963

52.- J.R. MERKEL, W.J. NICKERSON - Biochim. Biophys. - Acta 14 303 (1954)

53.- G. OSTER, N. WOTHERSPOON - J. Am. Chem. Soc. 79 4836 (1957)

54.- H. OBATA, M. KOIZUMI - Bull. Chem. Soc. Japan 30 136 (1957)

55.- M. KOIZUMI - Bull. Chem. Soc. Japan 37 117 (1964)

56.- S. MATSUMOTO - Bull. Chem. Soc. Japan 35 1860 et 1866 (1962)

57.- L. LINDQUIST - Arkiv. Kemi 16 79 (1960)

58.- D. MAUZERALL - J. Am. Chem. Soc. 84 2531 (1962)

59.- D. GILROY, J.E.O. MAYNE - J. Appl. Chem. 12 382 (1962)

60.- A. MARTELL, M. CALVIN " Chemistry of the Metal Chelate Compounds" Prentice-Hall, Inc. New-York (1953)

61.- R. BONNEAU, Diplôme d'Etudes Supérieures, Faculté des Sciences de Bordeaux , avril 1965.

62.- G. PORTER, M.R. WRIGHT, J. Chim. Phys. 55 705 (1958)

63.- D.F. EVANS, J. Chem. Soc. 1351 (1958)

64.- J. CHAUDURI, S. BASU , Trans. Farad. Soc. 54 1605 (1958)

65.- W.M. MOORE, G.S. HAMMOND, R.P. FOSS - Journal of Chem. Physics 32 1594 (1960)

66.- G. JACKSON, G. PORTER - Proc. Roy. Soc. A 260 13 (1961)

67.- A. ROUSSET - J. Chimie Physique 1621 (1964)

68.- WELLER - Z. Phys. Chem. 3 238 (1955)

69.- JACKSON - Ph. D. Sheffield (Juillet 1959)

70.- MOELWYN- HUGHES "Kinetics of reactions in solutions" Oxford at the Clarendon Press page 93 (1947)

71.- LAMER - J. Am. Chem. Soc. 55 1739 (1933)

72.- C.R. MULLIN et coll. - J. Chem. Phys. 40 3053 (1964)

73.- D. CHAPMAN, D.R. LLOYD, RH PRINCE - J. Chem. Soc. 686 3645 (1963)

74.- G. SCHWARZENBACH "Complexometric titrations" H.I. Methuen C° Londres (1961)

75.- J. FAURE - Thèse 3e Cycle - Bordeaux (1962)

76.- J.JOUSSOT- DUBIEN et J. FAURE - Bull. Soc. Chim. Belge 71 877 (1962)

77.- Mlle RICARRERE - Diplôme d'Etudes Supérieures Bordeaux (1959)

78.- CHENG, BRAY, KURTZ - Anal. Chem. 25 347 (1953)

79.- P.B. SWEETSER, C.E. BRICKER - Anal. Chem. 25 253 (1953)

80.- DAVIS, JACOBSEN - Anal. Chem. 32 215 (1960)

81.- H. FLASCHKA, H. ABDINE - Z. Anal. Chem. 152 77 (1956)

82.- J.A. RUPLEY - J. Phys. Chem. 68 (7) 2002 (1964)

83.- H.S. FRANK, M.W. EVANS - J. Phys. Chem. 13 507 (1945)

84.- W. KAUZMANN, - Advan. Protein. Chem. 14 1 (1959)

85.- G. NEMETHY, H.A. SCHERAGA - J. Chem. Phys. 36 3382 (1962)
J. Phys. Chem. 66 1773 (1962)

* * *

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

LES EXCIMERES

Vu et approuvé
Bordeaux, le mai 1965
Le Doyen de la Faculté des Sciences
R. CALAS

Vu et permis d'imprimer
Bordeaux, le mai 1965
Le Recteur de l'Académie de Bordeaux
J. BABIN

Imprimé en Offset

EDITIONS BERGERET
2, rue Bergeret
BORDEAUX